

Hans-J. Brunk
Diss. Frankfurt 9/11
1984

Über

TETRAHYDROCARBAZOL - YLIDENE

insbesondere

TETRAHYDROCARBAZOL-1-YLIDEN-DIOXOLANONE

MIT DEM STRUKTURELEMENT EINER SUBSTITUIERTEN

ORTHOCARBONSÄURE

I N A U G U R A L - D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des

Doktorgrades der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Chemie

der Johann Wolfgang Goethe - Universität

zu Frankfurt am Main

von

Hans - J. Brunk

Frankfurt am Main, im Januar 1984

Mit Genehmigung des Fachbereichs zum Druck gekürzt.
Ein Exemplar der ungekürzten Arbeit liegt der
Senckenbergischen Bibliothek der Universität vor.

Dekan: Prof.Dr.E.Fries

Erster Berichterstatter: Prof.Dr.H.Fritz

Zweiter Berichterstatter: Prof.Dr.P.Rosenmund

Tag der mündlichen Prüfung: 29.5.84

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von
Herrn Prof. Dr. H. Fritz
im Institut für Organische Chemie der Joh. Wölg. Goethe-
Universität zu Frankfurt am Main angefertigt.

Ich danke meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Prof.
Dr. H. Fritz, für die Überlassung dieses sehr interessanten
Themas und für die vielen Anregungen und Hinweise zur
Durchführung der Arbeit.

Weiter danke ich Herrn Dr. G. Zimmermann und Herrn
G. Soti für ihre beratende Unterstützung in NMR-Fragen und
für teilweise recht aufwendige NMR-Messungen.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei Frau M. Scholtyssik
für verschiedene präparative und meßtechnische Arbeiten
bedanken.

Meine akademischen Lehrer waren:

F. Becker, H. Bock, A. Doiwa, H. Fritz, H. Hartmann,
K. Helfrich, K. Hensen, H. Kelm, H. Kessler, K. H. König,
W. Martiensen, E. Mutschler, G. Quinkert, M. Reichert,
W. Sterzel, H. J. Teuber, M. Trömel, Th. Wieland, M. Wilk,
J. Winter

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

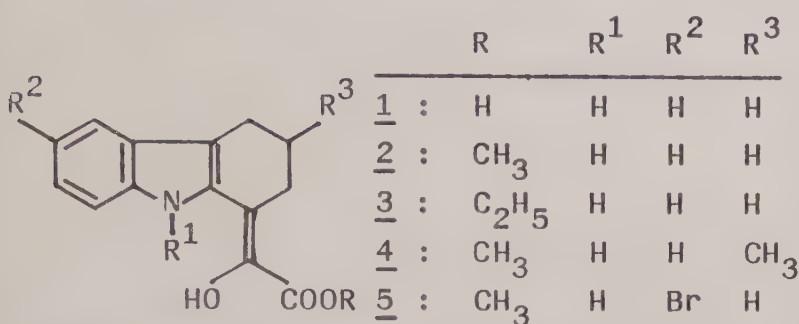
	SEITE
1. VORSPANN	
Formelübersicht der Tetrahydrocarbazol-1-ylidene	IV
2. EINLEITUNG	1
2.1. Bisherige Ergebnisse und Problemstellung	1
3. HAUPTTEIL Teil I: Strukturermittlungen	2
3.1. Einsatz der ^{13}C -NMR-Spektroskopie zur Strukturermittlung	2
3.1.1. Strukturrevisionen	2
3.2. Die Tetrahydrocarbazol - 1 - ylidene	4
3.2.1. Die Entstehung der Verbindungen vom Typ I bis IV	4
3.2.2. Allgemeine Darstellungsverfahren	6
3.2.3. Überlegungen zum Reaktionsmechanismus	6
3.2.4. Beispiele zur Strukturermittl. der $\text{THC}^{(*)}$ -1-ylidene	9
3.2.4.1. $\text{T}^{(**)}$ -hydroxy-essigsäure-derivate (Typ I)	9
3.2.4.1.1. Deuterierung von 1-Oxo-THC in Position 2	12
3.2.4.2. T - dioxolanonester (Typ II)	13
3.2.4.3. Bis - T - alkoxy - dioxolanone (Typ III)	15
3.2.4.3.1. Meso- und chirale Formen (Typ III)	16
3.2.5. Spektroskopischer Teil	18
3.2.5.1. Tabellen und Zusammenfassung (Typ I bis IV)	18
4. HAUPTTEIL Teil II: Reaktionen	26
4.1. Bildung eines enolisierten Tetrahydroisatinderivates	26
4.2. 9- und 11- acylierte Tetrahydrocarbazole	26
4.3. Umwandlung der Tetrahydrocarbazol-1-ylidene in 1-Oxo-THC	27
4.4. Weitere Reaktionen der Tetrahydrocarbazol-1-ylidene	28
4.5. Umsatz von 1-Oxo-THC mit Oxalester und Folgereaktionen	30
5. ZUSAMMENFASSUNG	35
7. ANHANG	36
7.1. Literaturverzeichnis	36
7.3. Lebenslauf	37

*) (THC = 1,2,3,4-Tetrahydrocarbazol)

**) (T = Tetrahydrocarbazol - 1 - ylidene)

Schema 1:

Formelübersicht der
Tetrahydrocarbazol-1-ylidene



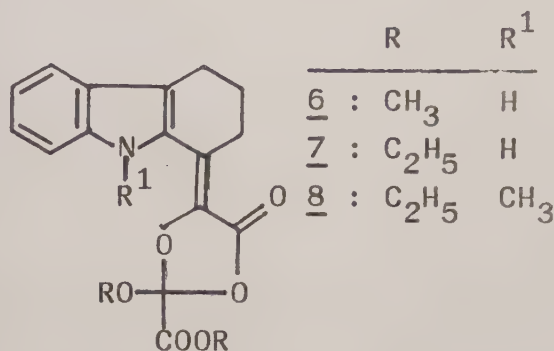
T^a)hydroxy-essigsäurederivate (Typ I)

Ia: Säuren

Ib: Ester

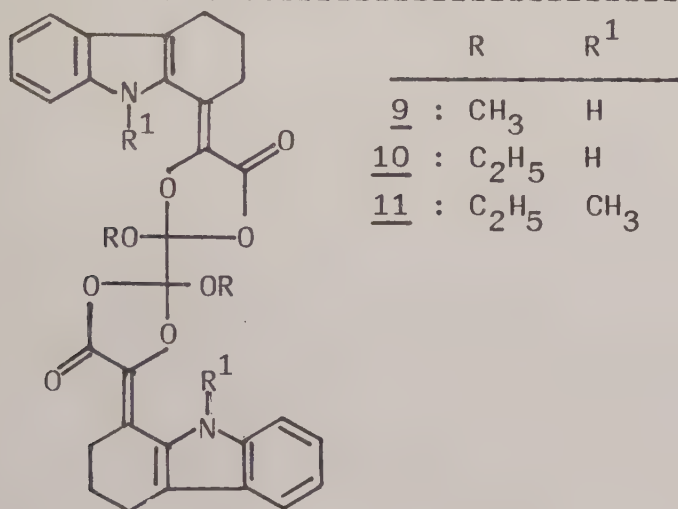
Ic: Säurechloride (Nicht isoliert)

=====



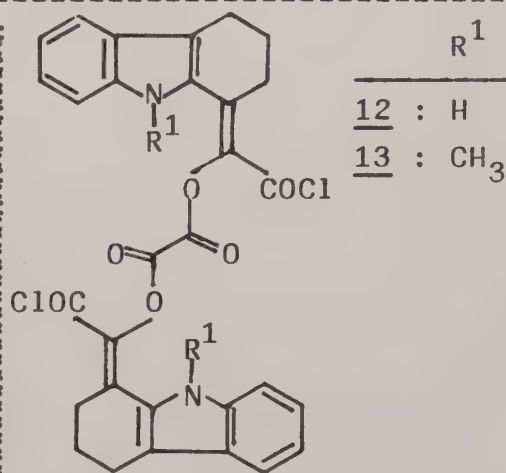
T-dioxolanonester (Typ II)

=====



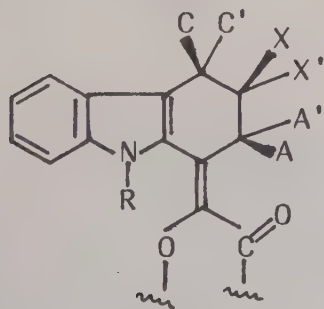
Bis-T-alkoxy-dioxolanone (Typ III)

=====

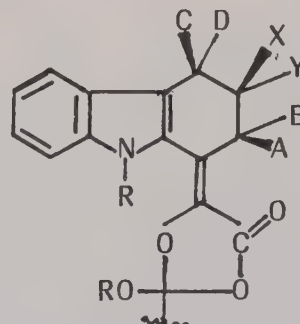


Bis-T-chloride (Typ IV)

=====



Ring-c-Protonen^{b)} im Typ I und IV



Ring-c-Protonen^{b)} im Typ II und III

a) T = Tetrahydrocarbazol-1-yliden

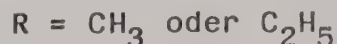
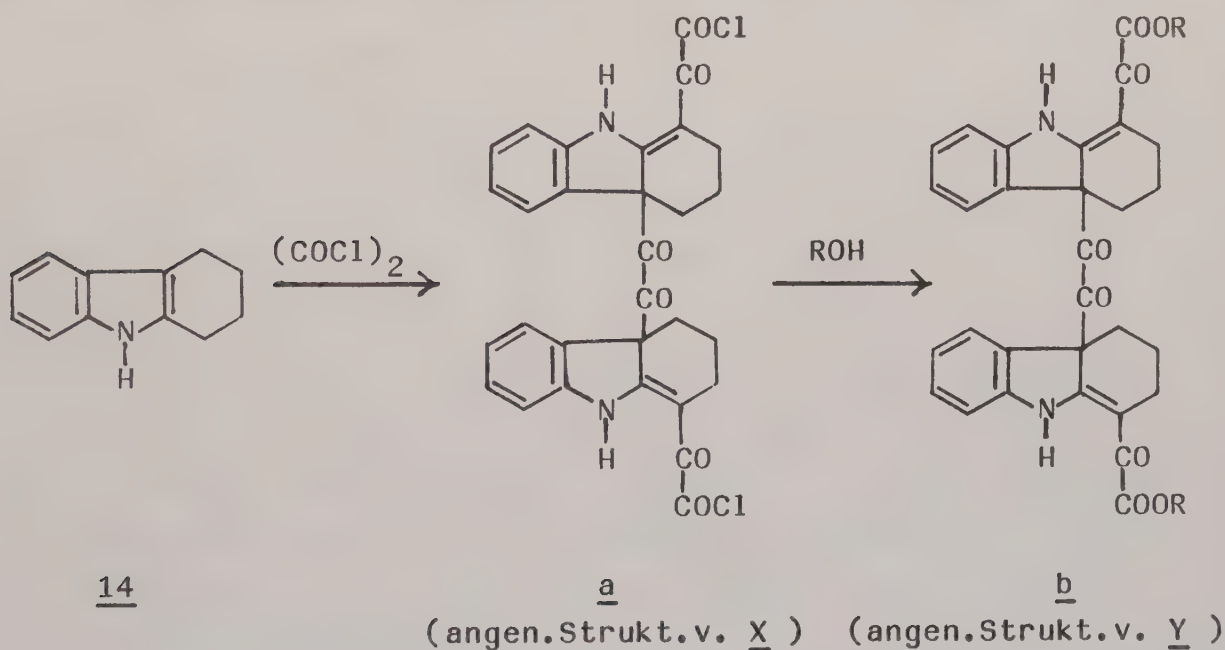
b) Relative Konfiguration

EINLEITUNG

Bisherige Ergebnisse

Bei früheren Untersuchungen über den Umsatz von 1,2,3,4-Tetrahydrocarbazol (THC) (14) mit Oxalylchlorid trafen die Autoren^{1,2,3)} auf Verbindungen, deren Isolierung und Reinigung sowie ihre Strukturaufklärung zum Teil auf erhebliche Schwierigkeiten stieß.

So fällt beim Eintropfen von Oxalylchlorid in eine etherische Lösung von THC ein gelber, chlorhaltiger Niederschlag X aus, dem aufgrund seiner spektroskopisch ermittelten Daten die Struktur des Dichlorids a zugeordnet wurde. Durch Umsatz mit Methanol³⁾ bzw. Ethanol^{2,3)} entsteht daraus die entsprechende Verbindung Y (Struktur b).



Problemstellung

Im Verlauf weiterer Untersuchungen³⁾ tauchten Zweifel an den vorgeschlagenen Strukturen auf, so daß eine genauere Strukturuntersuchung notwendig erschien. Außerdem sollte der Reaktionsmechanismus zur Bildung von a untersucht werden. Schließlich sollte die Reaktivität, insbesondere die schon früher beobachtete Reaktion von X und Y zu 1-Oxo-THC, näher inspiziert werden.

HAUPTTEIL

=====

Teil I: Strukturermittlungen

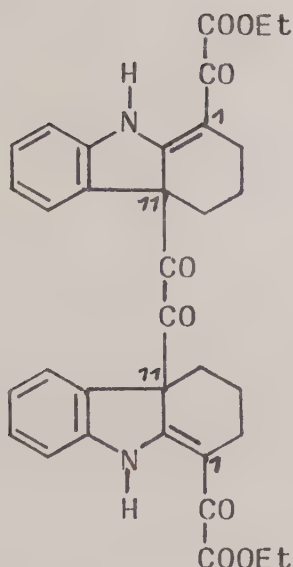
Einsatz der ^{13}C -NMR-Spektroskopie zur Strukturermittlung

Einige Unsicherheiten in Detailfragen, die bei der Interpretation der Spektren der Verbindungen mit den angenommenen Strukturen a und b auftraten, führten zum Einsatz einer weiteren Methode zur Strukturaufklärung, und zwar der ^{13}C -NMR-Spektroskopie.

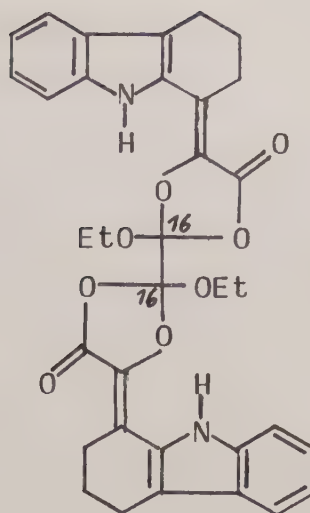
Hier ergab sich nun ein Signalbild für Y, das mit der Struktur b nicht weiter in Einklang zu bringen war (Tab. 6, S.22). Man findet statt der erwarteten drei Carbonylabsorptionen nur eine. Auch finden wir im Bereich von 110 bis 130 ppm nicht die erwarteten vier Absorptionen für nicht protonierte sp^2 hybridisierte C-Atome (C-1, C-10, C-12, C-13) sondern sieben Signale, die als sechs sp^2 C-Atome (ohne H) plus ein stark elektronegativ substituierter quartärer sp^3 Kohlenstoff interpretiert werden können. Insbesondere aber fehlt das quartäre aliphatische C-Atom der Position 11 in b, das als Singulett bei ca. 30 bis 60 ppm zu erwarten wäre.

Strukturrevisionen

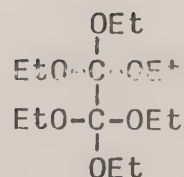
Unter Berücksichtigung der so erhaltenen Daten wurde die Struktur b verworfen und eine neue Strukturformel für Y gesucht. Wir gelangten zu der auf den ersten Blick recht ungewöhnlichen Struktur 10, die aber in allen Belangen die gestellten Bedingungen erfüllt (10 ist ein Tetrahydrocarbazol-1-ylidene vom Typ III. Siehe Schema 1, S.IV!).



b

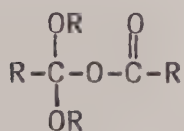


10



15

Die beiden C-Atome Nr.16 (115,2 ppm) der beiden Dioxolanonringe in 10 entsprechen denjenigen eines gemischten Orthosäureesteranhydrids. Diese neuen Acyl-alkyl-orthocarbonsäure-derivate werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit zur sprachlichen Vereinfachung als "Orthoester" bezeichnet.



Acyl-dialkyl-orthocarbonsäure-derivat
(Kurzbezeichnung: "Orthoester")

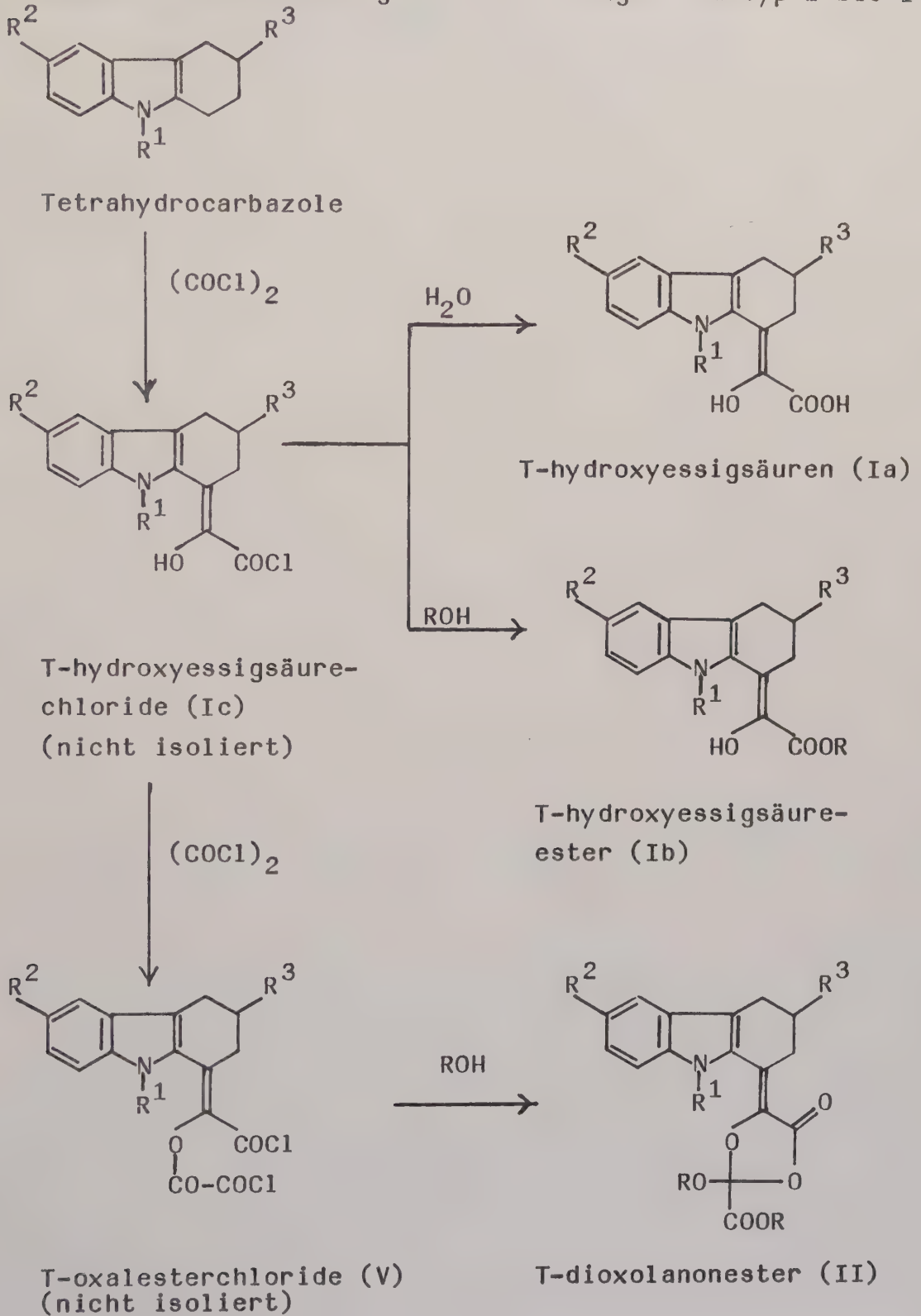
Zur Di-orthoester-struktur vgl. Oxalsäure-di-orthoester 15 ⁴⁾ !

Nachdem nun feststand, daß die als 1,11-Diacylverbindung b angesehene Substanz Y in Wirklichkeit ein Tetrahydrocarbazol-1-yliden vom Typ III war, wurden auch die anderen Reaktionsprodukte des Umsatzes von THC mit Oxalylchlorid (Schema 2, S.4) mittels ¹³C-Spektroskopie überprüft und ebenfalls als Tetrahydrocarbazol-1-ylidene erkannt.

Die Tetrahydrocarbazol - 1 - ylidene

=====

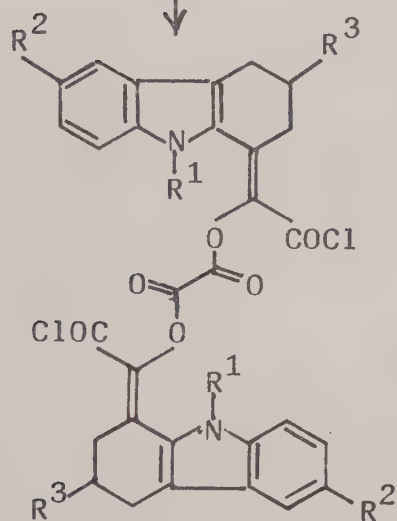
Schema 2: Die Entstehung der Verbindungen vom Typ I bis IV



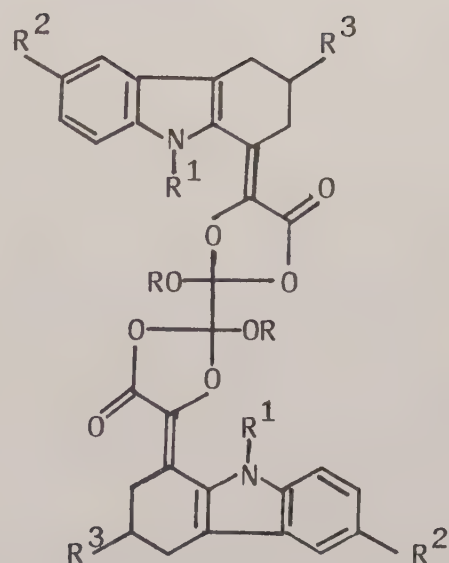
T-oxalesterchloride

(V)

T-hydroxyessigsäure-
chloride (Ic)

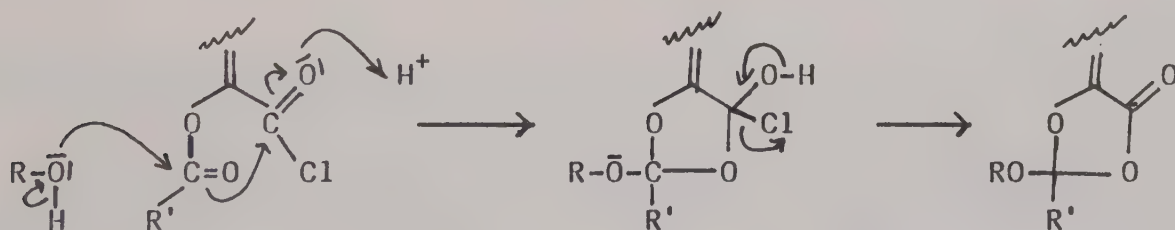


Bis-T-chloride (IV)



Bis-T-alkoxy-
dioxolanone (III)

Der Ringschluß zu den Dioxolanonen II und III kann wie folgt formuliert werden.



Schema 3: Ringschluß zum Dioxolanon

Allgemeine Darstellungsverfahren

Die vormals als 1,11-Diacyl-tetrahydrocarbazole angesehenen und nun als Tetrahydrocarbazol-1-ylidene erkannten Verbindungen vom Typ I bis IV entstehen aus 1,2,3,4-Tetrahydrocarbazolen durch Reaktion mit Oxalylchlorid sowie durch anschließende Hydrolyse oder durch Alkoholyse (vergleiche Schema 2).

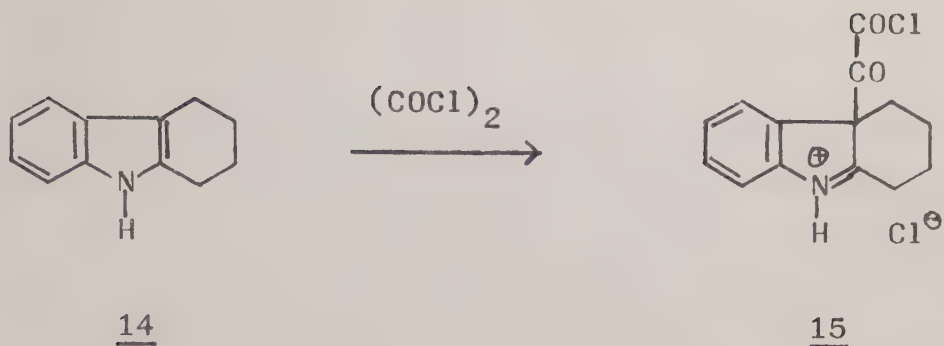
Durch Variation des Lösungsmittels und der Konzentration der Edukte kommt man zu den verschiedenen Unterklassen (Typen). Diese, wie auch die Verbindungen im Einzelnen, werden im folgenden Text nur mit ihren dem Schema 2 (S.4) zu entnehmenden Kurzbezeichnungen benannt. Der systematische Name erscheint nur im experimentellen Teil der ungekürzten Arbeit bei der Darstellungsvorschrift der jeweiligen Verbindung. Zur Numerierung s.Schem.1, S.IV.

Die im Schema 2 dargestellten Beziehungen werden durch Betrachtung der Bruttomolumsätze in übersichtlicher Weise abgerundet.

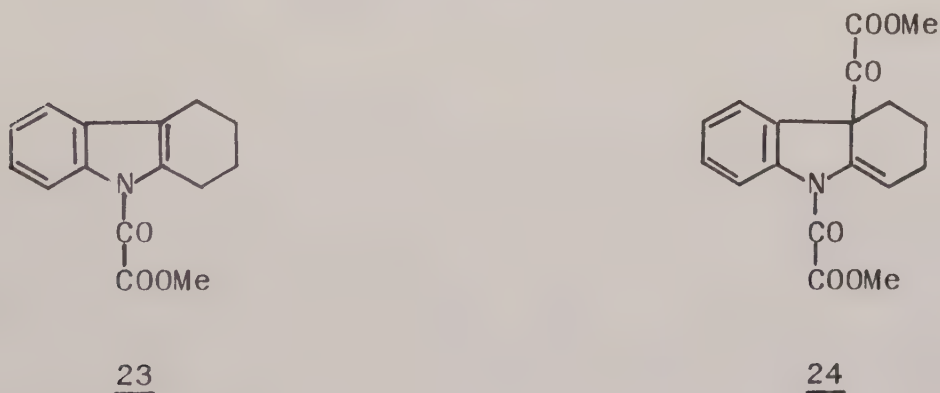


Überlegungen zum Reaktionsmechanismus

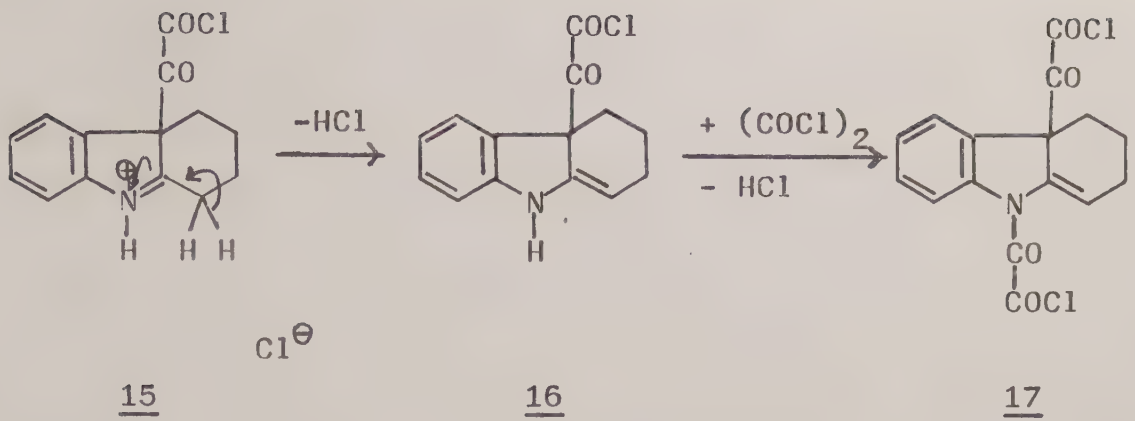
Bei den Überlegungen über den Reaktionsmechanismus zur Bildung der THC-1-ylidene muß man sich zunächst mit der Frage des ersten Angriffspunktes befassen. Da die Position 1 im Tetrahydrocarbazol selbst nicht reaktiv genug ist, kann man annehmen, daß der erste Schritt in der Acylierung der Position 11 besteht.



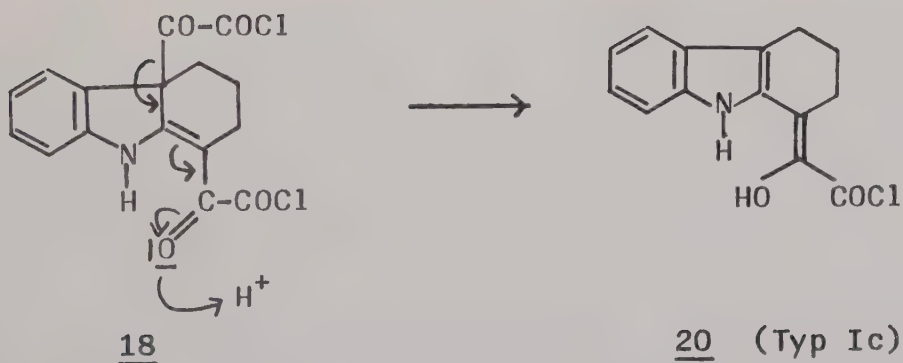
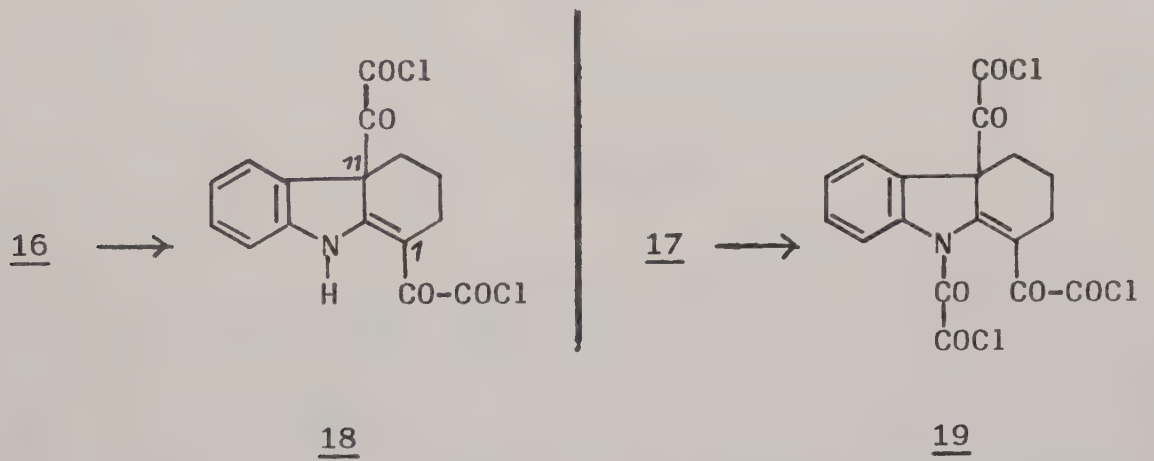
Um die Annahme der Acylierung in Position 11 zu untermauern, wurde das weniger reaktive Oxalsäure-monomethylester-chlorid (OMEC) mit Tetrahydrocarbazol in Pyridin umgesetzt. Dabei entstanden die 9-Acyl- und die 9,11-Diacylverbindungen 23 und 24, die in einem späteren Kapitel (S.26 ff) näher beschrieben werden.



Die Entstehung dieser beiden Verbindungen läßt auch beim Umsatz von THC (NH) mit Oxalylchlorid analoge Acylierungen erwarten. Über Acylierung von 3-Alkylindolen in Indol-3-Position vgl. auch Literatur^{5,6,7)}! Der weitere Reaktionsverlauf wird wie folgt angenommen.



Sowohl 16 als auch 17 können nochmal acyliert werden, womit wir bei den uns wohlbekannten Strukturen der 1,11-Diacylverbindungen früherer Arbeiten^{2,3)} angelangt wären (s.S.1), die sich somit als mögliche Zwischenprodukte bei der Synthese der THC-1-ylidene erweisen.



Durch weitere Acylierung bzw. Solvolyse können aus 20 die im Schema 2 (S.4) beschriebenen Verbindungen vom Typ I bis V entstehen.

Beispiele zur Strukturermittlung der THC-1-ylidene

=====

Die Strukturen der vier Typen der THC-1-ylidene lassen sich durch ihre Elementaranalysen in Kombination mit den chemischen und spektroskopischen Befunden ableiten. Im folgenden Text soll je eine Verbindung der Typen I bis III als Beispiel zur Strukturermittlung dienen. Typ IV ähnelt in seinen spektroskopischen Eigenschaften Typ I.

Weitergehende Untersuchungen, die insbesondere Querbeziehungen, Feinstrukturmerkmale und Besonderheiten innerhalb eines Typs beschreiben, sind im spektroskopischen Teil der ungekürzten Arbeit nachzulesen. Dort sind auch die Spektren aller THC-1-ylidene abgebildet.

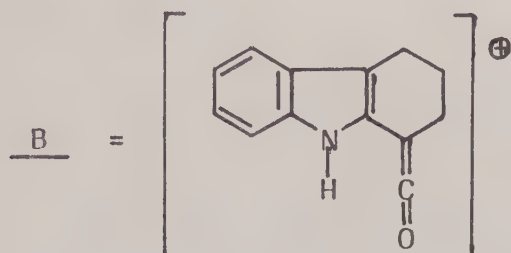
Typ I: Hydroxyessigsäure-derivate (1 bis 5)

Beispiel: Verbindung 2

Die Verbindung 2 entsteht durch Eintropfen von Oxalylchlorid in eine Lösung von Tetrahydrocarbazol in absol. THF und anschließender Methanolzugabe. Durch mehrmaliges Einrotieren bei 40 °C nach jeweils erneuter Methanolzugabe verfestigt sich der anfänglich ölige Rückstand und kann dann aus Methanol umkristallisiert werden.

Aus der Elementaranalyse und dem Massenspektrum (Tab.7, S.23) ergibt sich die Bruttoformel $C_{15}H_{15}NO_3$. Neben dem Molpeak ($m/e = 257$) und unterschiedlich hydrierten Carbazolen ($m/e = 167$ bis 170) spricht insbesondere das Fragment 197 für eine Partialformel des Moleküls mit Substitution der Position 1. Dem Bruchstück $m/e = 197$, das charakteris-

tisch für alle nicht kernsubstituierten THC-1-ylidene ist und immer mit hoher Intensität auftritt, wird Formel B zugeordnet. (Die in den THC-1-ylidenen auftretenden massenspektroskopischen Fragmente werden nach fallender Masse, gemäß Tab.7, mit großen unterstrichenen Buchstaben bezeichnet.)



$$m/e = 197$$

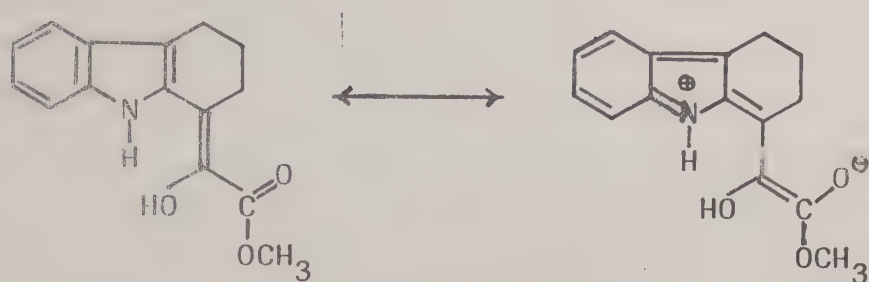
Das UV-Spektrum von 2 (Tab.2, S.18), insbesondere das langwellige Maximum bei 352 nm, weist auf den ausgedehnten Chromophor der Substanzen des Typs I hin. Mit leicht veränderter Lage ist es typisch für alle THC-1-ylidene (I bis IV). Durch den im langwelligen Bereich absorbierenden Chromophor bedingt, dessen Ausläufer bis in den sichtbaren Teil des Spektrums reichen, sind alle hier besprochenen THC-1-ylidene von gelber Farbe.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von 2 (Tab.6, S.22) finden wir im Bereich für Aromaten und Olefine viermal CH (sp^2) und sechsmal nicht protonierten Kohlenstoff (sp^2), was einem Indolsystem mit einer zusätzlichen Doppelbindung entspricht. Die Carbonylbande erscheint bei 166,7 ppm.

Im IR-Spektrum (Tab.3, S.19) absorbiert die Carbonyl-Valenzschwingung bei einer Wellenzahl von 1660^{*)}. Dieser für Ester, selbst für α,β -ungesättigte Ester, sehr tief liegende Wert wird auf das ausgedehnte durchkonjugierte System zurückgeführt. Weiter beeinflusst wird die Rotverschiebung durch das Vinylogieprinzip, das in den angegebene-

*) Alle IR-Daten sind in cm^{-1} angegeben

nen mesomeren Strukturen seinen Ausdruck findet.



Schema 4: Mesomere Grenzstrukturen von 2
(Vinylloges Urethan)

Die mit der C-O-Valenzschwingung bei 1140 gekoppelte enolische OH-Deformationsschwingungsbande bei 1335 und die CH-Wagging-Schwingung der vier benachbarten Wasserstoffatome ortho-disubstituierter Aromaten bei 740 sind weitere Charakteristika aller nicht kernsubstituierten THC-1-ylidene.

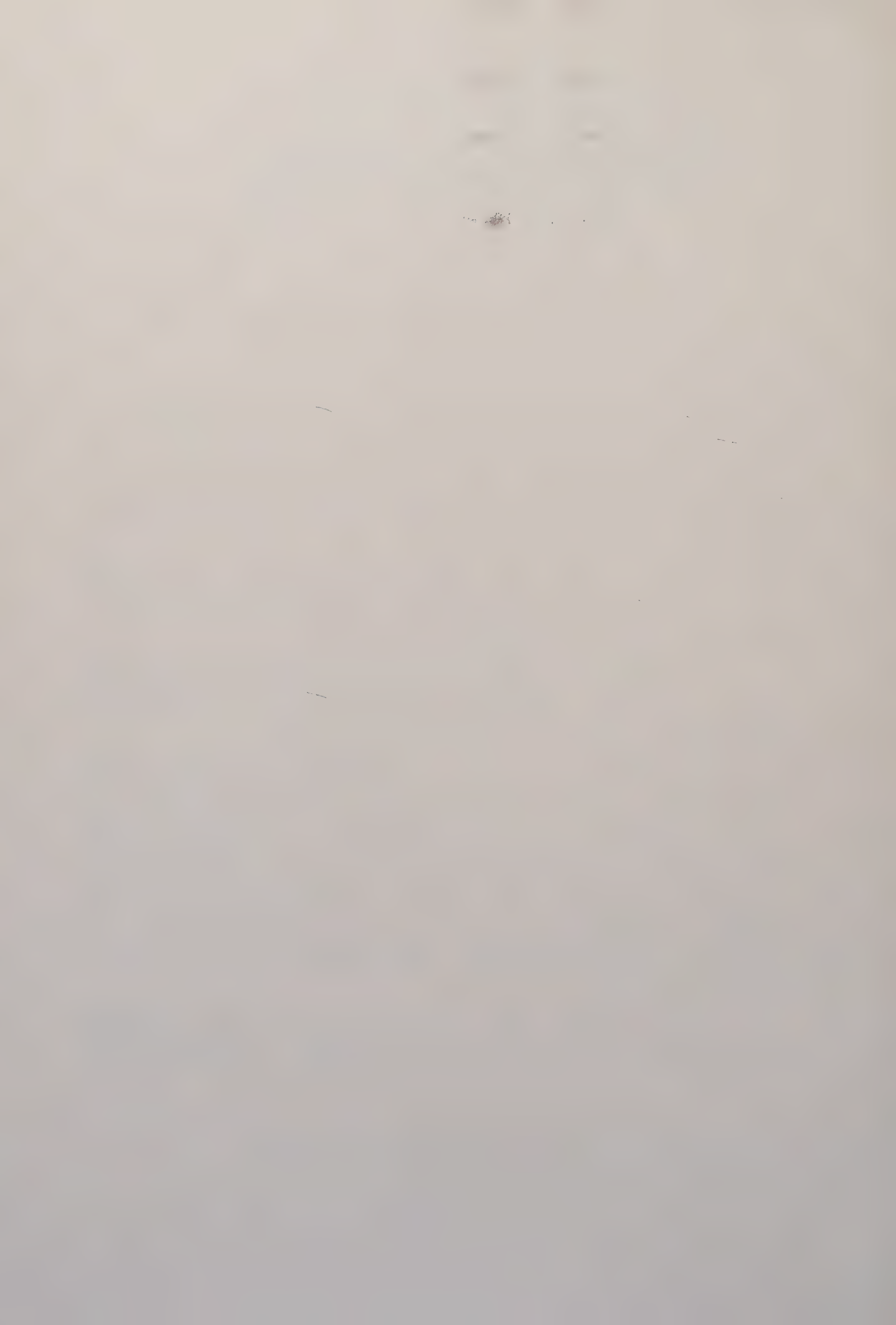
Ebenfalls ist die ortho-Disubstitution im ^1H -NMR-Spektrum (Tab.4, S.20) durch das typische 4-Spin-System im Aromatenbereich zu erkennen.

Als Singulets treten hier die Signale von NH (9,64 ppm^{*)}; langsamer Austausch mit D_2O) und OH in Erscheinung (6,39 ppm; schneller HD-Austausch).

Im Bereich der Protonen des aliphatischen Ringes finden wir das für erste Näherung zu erwartende Signalmuster von zwei Triplets bei 3,01 (2 x H-2) und 2,85 ppm (2 x H-4) sowie einem Quintett bei 1,96 ppm (2 x H-3). Dabei erweist sich die Form des Signals der Protonen in Position 2 bei näherer Betrachtung nur als Pseudotriplett (die mittlere Linie ist nicht hoch genug). Bei höherer Auflösung ist das Signal als Multiplett mit 10 aufgelösten Linien erkennbar.

Dieser Effekt wird durch die magnetische Nichtäquivalenz der paarweise zusammenstehenden Protonen hervor-

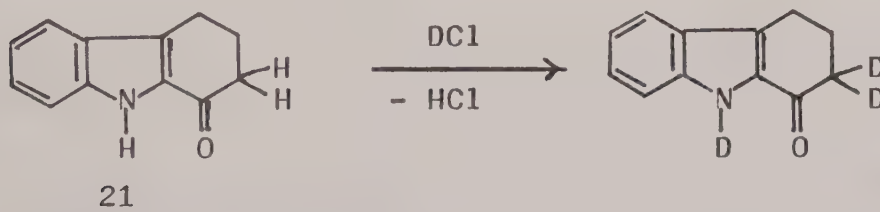
*) Alle ppm-Werte beziehen sich auf die Delta-Skala



gerufen (AA'CC'XX'-Spinsystem, theor. 12 Linien für den AA'-Teil) und durch die Carbonylgruppe weiter verstärkt. Die starke Beeinflussung der Position 2 durch die Carbonylgruppe, die sich nicht nur in der Multiplizität sondern auch in der Chemischen Verschiebung zu tieferem Feld zu erkennen gibt, wird als Beweis für die Z-Konfiguration der ganzen Verbindungsklasse (Typ I bis IV) gewertet. Durch Spektrensimulation konnten die Kopplungskonstanten für die H-2-Protonen ermittelt werden (Tab.4).

Deuterierung in Position 2

Die zunächst als Arbeitshypothese aufgestellte Behauptung, daß das Pseudotriplett das Signal der α -Protonen darstellt, wurde am Beispiel der Verbindung 21 (1-Oxo-THC) durch HD-Austausch in Position 2 überprüft.

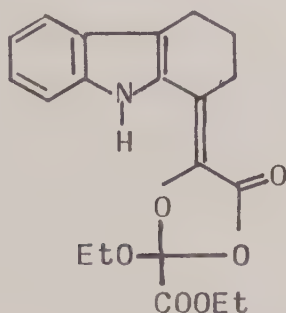


Nach dieser Prozedur war das Pseudotriplett verschwunden. 2,2,9-Trideutero-1-oxo-THC weist nur jeweils ein Triplett für H-3 und H-4 auf (AA'XX'-System mit ähnlichen Kopplungskonstanten).

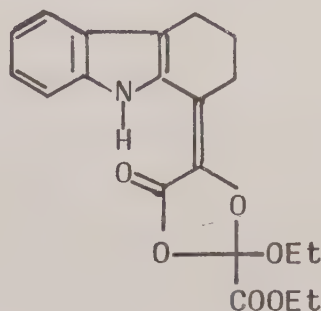
Als Ergebnis dieser Untersuchungen kann man festhalten, daß eine zur exocyclischen Doppelbindung (C=C, C=O, C=N) α -ständige Methylengruppe, die Teil eines AA'CC'XX' Spinsystem ist, Anlaß zu einem Pseudotriplett gibt. Durch Spektrenvergleich mit ähnlichen Verbindungen, konnte gezeigt werden, daß α -Protonen je nach Umgebung bei tieferer oder höherer Feldstärke absorbieren als eine γ -ständige allylische Methylengruppe.

Typ II: T-dioxolanonester (6 bis 8)

Beispiel: Verbindung 7



7 (Z-Konfig.)



7 (E-Konfig.)

Tropft man eine Lösung von THC in absol. THF unter Eiskühlung in einen Überschuß an Oxalylchlorid ein, so erhält man nach Eindampfen ein rotbraunes Öl, das nach mehrmaligem Abrotieren bei 40 °C mit Ethanol zum Teil in eine gelbe, kristalline Substanz übergeht⁸⁾.

Elementaranalyse und Massenspektrum (S.23; Molpeak bei $m/e = 371$ und Fragment B (Formel S.10) bei $m/e = 197$) stehen im Einklang mit der Bruttoformel $C_{20}H_{21}NO_6$ und der angegebenen Konstitution von 7.

Die Frage nach der E/Z-Isomerie läßt sich bei dieser Verbindung durch den Einfluß der Carbonylgruppe auf die Protonen A und B in Position 2 mittels 1H -NMR-Spektroskopie (Tab.5, S.21) klären. Durch die nun fixierte Ring-Carbonyl-Gruppe ist die Wechselwirkung mit dem pseudoäquatorialen Proton H-A noch größer als in den Verbindungen des Typs I, so daß daraus und vor allem aus der Chiralität des Moleküls eine Shiftdifferenz der Protonen A und B von 0,11 ppm resultiert. (In der N-Methyl-Verbindung 8 wächst diese Differenz auf 0,57 ppm an, was mit einer durch das Vinylogieprinzip bedingten höheren Elektronendichte am Dioxolanon-Carbonyl-Sauerstoff erklärt wird.)

Diese Befunde sind nur mit dem Z-Isomeren zu verein-

baren. Alle sechs Protonen dieses komplexen chiralen Systems sind chemisch und magnetisch nicht äquivalent. Auch hier wurden bei ausgewählten Verbindungen Simulationen durchgeführt, die die aus den Spektren ermittelten Werte ebenfalls bestätigten.

Das Chiralitätszentrum (C-16) bewirkt eine Aufspaltung der beiden Ethoxyl-Funktionen zu zwei ABX_3 -Spinsystemen. In der Estergruppe sind die Shiftdifferenz δ_{AB} und die entsprechenden Kopplungen deutlich zu erkennen, während die näher am C-16 liegende "Orthoester"-Funktion eigenartigerweise Anlaß zu einem scheinbar unbeeinflussten A_2X_3 -System gibt (Zufällige Entartung). Bei 8 dagegen finden wir für die Estergruppe ein scheinbares A_2X_3 - und für die "Orthoester"-Gruppe ein ABX_3 -System.

Einen weiteren Beweis für die Z-Konfiguration finden wir im ^{13}C -NMR-Spektrum (S.22). Dort zeigt die $C=O$ Absorption des Dioxolanonringes bei 160,5 ppm im Vergleich mit den übrigen T-dioxolanonen des Typs II und III eine solch hohe Lagekonstanz, selbst bei N-Methylierung, daß die E-Konfiguration, bei der die sterische Wechselwirkung der Carbonylgruppe mit dem Substituenten am Stickstoff zu markanten Verschiebungen führen sollte, ausgeschlossen werden kann.

Von besonderem Interesse in dieser Verbindungsklasse ist die Lage des "Orthoester"-C (C-16). Durch die Carboethoxygruppe erfolgt — im Vergleich zu dem anfangs (S.2) besprochenen Bis-T-ethoxy-dioxolanon 10 (115,2 ppm) — eine geringfügig höhere Abschirmung. Verbindung 7 absorbiert bei 111,7 ppm.

Wichtig ist auch hier die sichere Erkennung der beiden Carbonylgruppen (Ester: 163,0 ppm und Lacton: 160,5 ppm), da im IR-Spektrum beide Banden sehr dicht zusammenliegen (1775 cm^{-1} , $C=O$ Val.Schw. Lacton; 1760 cm^{-1} , $C=O$ Val.Schw. Ester) und nicht immer aufgelöst werden können. Im Bereich der $C-O$ Val.Schwingungen treten eine Anzahl großer Banden auf, wovon die intensivste bei ca. 1210 typisch

für alle bisher erwähnten T-dioxolanone (II und III) ist.

Wegen der Neuartigkeit des ermittelten Dioxolanon-Systems hielten wir zu dessen Struktursicherung eine Röntgenstrukturanalyse für wünschenswert.

Diese, von E.Hädicke⁸⁾ in Ludwigshafen ausgeführte Untersuchung, bestätigte unsere in Frankfurt aus spektroskopischen und chemischen Daten bestimmte Struktur von 7.

Typ III: Bis-T-alkoxy-dioxolanone (9 bis 11)

Beispiel: Verbindung 10

10 entsteht aus dem Bis-T-chlorid 12 durch Kochen in absol. Ethanol. Durch die schlechte Löslichkeit beider Komponenten bedingt, liegt das Reaktionsgemisch als Suspension vor. Das Ende der Reaktion nach ca. einer halben Stunde wird dünnschichtchromatographisch ermittelt. Man kann bei kleineren Mengen aus Ethanol umkristallisieren, bei größeren Ansätzen sollte man Chloroform oder DMSO benutzen.

Die Elementaranalyse steht im Einklang mit der Bruttoformel $C_{34}H_{32}N_2O_8$. Das Massenspektrum (S.23) zeigt eine große Ähnlichkeit mit dem T-dioxolanonester 7 (Massenzahlen bei 167 bis 170, bei 197 und bei 371). Der Molpeak erscheint mit einer relativen Intensität von nur 8% bei $m/e = 596$. Unter ungünstigen Meßbedingungen tritt er manchmal gar nicht in Erscheinung. Im Zweifelsfall setzt man dann die Elektronenenergie auf 30 eV herab. Für die "dimere" Struktur spricht auch der Peak bei $m/e=298$ ($M/2^+$), der allerdings nur in einer Intensität von 3% auftritt.

Eine osmometrische Molekulargewichtsbestimmung³⁾ bestätigte die "dimere" Struktur der Verbindung.

Im IR-Spektrum (S.19) finden wir die für T-dioxolanone charakteristische C=O Valenzschwingungsbande bei 1775 (nur einmal Carbonyl). Die hypothetische 1,11-Diacylverbindung

b (S.3) hätte drei verschiedene Carbonyle. Die breite Doppelbande bei 1630 und 1615 wird der exocyclischen C=C Doppelbindung und einer aromatischen Ringschwingung zugeordnet. Auch in diesem Spektrum ist die zur Dioxolanonstruktur gehörige C-O Valenzschwingungsbande bei 1210 die intensivste im ganzen Spektrum.

Ebenso bestätigt das ^{13}C -NMR-Spektrum (S.22) mit nur einer Carbonylabsorption bei 160,5 ppm die angegebene Struktur. Das sp^3 hybridisierte quartäre C-16 ("Ortho-ester"-C) absorbiert bei 115,2 ppm.

Im ^1H -NMR-Spektrum (S.21) erkennen wir im aliphatischen (Ringprotonen) und aromatischen Bereich, wie bei der Typ-II-Verbindung 7, die gleichen Spinsysteme, wenngleich naturgemäß graduelle Unterschiede bei den Kopplungskonstanten und Chemischen Verschiebungen auftreten. Für die Ethoxylgruppe der "Orthoester"-Struktur ergibt sich trotz des Chiralitätszentrums ebenfalls scheinbar nur ein A_2X_3 Spinsystem mit den Chemischen Verschiebungen bei $\delta = 3,88$ und $1,33$ ppm.

Meso- und chirale Formen

Die Verbindungen des Typs III können prinzipiell in zwei diastereomeren Formen auftreten, die zu den Symmetriepunktgruppen C_s und C_2 zu zählen sind. Aufgrund bemerkenswert großer Unterschiede in den Chemischen Verschiebungen der Ringprotonen (Tab.1, S.17) konnten 10 und 11 unter Zuhilfenahme von Modellbetrachtungen der meso- (C_s) und 9 der chiralen (C_2), als Racemat vorliegende Form, zugeordnet werden.

Tab.1: Vergleich der Chemischen Verschiebungen von 9
und 10

	A	B	C	D	X	Y
<u>10</u>	3,08	2,82	2,89	2,86	1,92	1,92
<u>9</u>	2,60	1,84	2,68	2,49	1,44	1,08
$\delta_{\underline{10}} - \delta_{\underline{9}}^{\text{a)}}$	0,48	0,98	0,21	0,37	0,48	0,86

a) Ca. doppelt so große Differenzen bei den zum zweiten Ringsystem cis-ständigen Protonen B,D und Y bezogen auf die trans-ständigen A,C und X.

Ergebnisse für im Ring c unsubstituierte THC-1-yliden-dioxolanone vom Typ II und III (Position 2)

Durch Zerlegung der Shiftdifferenzen der paarweise zusammenstehenden Protonen in Inkremente konnte der Einfluß verschiedener Strukturelemente auf die Chemischen Verschiebungen in Position 2 untersucht werden.

1. N-Methylierung vergrößert δ_{AB} um ca. 0,5 ppm
2. Übergang vom Typ II in Typ III (Mesoform) vergrößert δ_{AB} um ca. 0,15 ppm
3. Übergang von der Meso- in die chirale Form vergrößert δ_{AB} um ca. 0,4 ppm

S p e k t r o s k o p i s c h e r T e i l

=====

Tab.2: Numerische UV-Spektren der Tetrahydrocarbazol - 1 - ylidene

Verb. Lsm.	Max I nm (log ϵ)	Max II nm (log ϵ)	Min I nm (log ϵ)	Min II nm (log ϵ)
Typ Ia				
<u>1</u> MeOH	260 (4,09)	340 (4,40)	250 (4,08)	283 (3,92)
Typ Ib				
<u>2</u> "	260 (3,83)	352 (4,40)	247 (3,87)	285 (3,50)
<u>3</u> EtOH	260 (3,79)	345 (4,35)		283 (3,82)
<u>4</u> MeOH	262 (4,05)	354 (4,54)	250 (4,02)	288 (4,05)
<u>5</u> "	268 (3,92)	354 (4,44)	257 (3,88)	293 (3,55)
Typ II				
<u>6</u> "	258 (3,70)	370 (4,16)	248 (3,68)	290 (3,30)
<u>7</u> EtOH	263 (3,63)	367 (4,04)	245 (3,50)	298 (3,20)
<u>8</u> "	265 (3,78)	360 (4,01)	252 (3,73)	293 (3,39)
Typ III				
<u>9</u> MeOH	256 (4,26)	350 (4,63)	248 (4,21)	286 (3,97)
<u>10</u> CHCl ₃	265 (4,22)	365 (4,72)		295 (3,90)
<u>10</u> a) EtOH	263	355	248	295
<u>11</u> CHCl ₃	268 (4,24)	360 (4,58)	254 (4,21)	295 (3,80)
Typ IV				
<u>12</u> "	263 (4,32)	390 (4,70)		308 (3,82)
<u>13</u> "	270 (4,24)	390 (4,58)	258 (4,22)	308 (3,80)

a) Wegen schlechter Löslichkeit nur qualit. Spektrum.

Tab.3: Numerische IR-Spektren^{a)}

Typ Verb.	ν_{OH}	ν_{NH}	ν_{CH}	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=C}$	$\nu_{C=C}$	δ_{CH}	$\delta_{CCH_3}^{b)}$	δ_{OH}	ν_{C-O}	ν_{C-O}	ν_{C-O}	ω_{OH}	Sonst.
						konj. arom.		symm.	Enol	verschiedene	Enol	o-Disubst.		
Ia <u>1</u>	3000- 2450	3450	3040 2920 2815	1655	1590		1445	-	1320	1260 1240 1180	-	1135	730	1400 OH Säure
Ib <u>2</u>	3450	3390	3020 2945 2820	1660	1615	1600	1445 1430	-	1335	1270 1250 1230	-	1140	740	
<u>3</u>	3450	3395	3045 2980 2925 2815	1655	1610	1595	1485 1440	1395	1325	1265 1240 1235	-	1145	745	
<u>4</u>	3485	3450	2970 2910	1675		1605	1455 1445	1385	1340	1265 1250 1240	-	1140	745	
<u>5</u>	3420	3390	2950 2930 2840	1660	1610	1595	1450 1435	-	1315	1270 1245 1230	-	1145	-	890u. 780 od. 770 (1,2,4-Trisubst.)
II <u>6</u>	-	3420	3050 2950 2920 2850	1775 1760	1630	1610	1455 1445 1435	-	-	1250 1240	1215	-	735	920
<u>7</u>	-	3450	3060 2990 2840	1775 1760	1630	1615	1460 1445	1365	-	1250 1240	1210	-	740 od. 730	925
<u>8</u>	-	-	3100- 2800	1780 1750	1635	1605	1460 1455S	1365	-	1260 1240	1210	-	735	930
III <u>9</u>	-	3460	3040 2940 2920 2840	1770	1630	1610	1485 1450 1440	-	-	1250 1240	1210	-	735	930
<u>10</u>	-	3480	3060 2990 2930 2860 2840	1775	1630	1615	1445 1435S	1365	-	1250 1240	1210	-	735	930
<u>11</u>	-	-	3060 2990 2940 2950	1775	1630	1610S	1455 1445S	1365	-	1265S 1245	1200	-	730	930
IV <u>12</u>	-	3450	3060- 2840	1775S 1760 1725	1535		1450 1440	-	-	1175 1135	-	-	750	
<u>13</u>	-	-	3060- 2820	1785 1760 1740	1560	1600	1455 1430	-	-	1175 1125	-	-	735	

a) 1,5 - 2 mg Substanz auf ca. 250 mg KBr; gemessen mit Perkin-Elmer Modell 521.

b) CH-Deformationschwingungen von: CH_2 , OCH_3 , CCH_3 asym.

S = Schulter.

 ν = Streckschw. δ = Deformationschw. ω = Waggingschw.

Tab.4: Numerische 270 MHz-¹H-NMR-Spektren der Verbindungen vom Typ I und IV

A) Chemische Verschiebungen (in ppm), Interner Standard TMS

Verbindung	Typ I										Typ IV		
	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>5</u>	<u>4</u> ^{a)}	<u>12</u>	<u>13</u>					
Lsm.	CDCl ₃	DMSO	CDCl ₃	CDCl ₃	CDCl ₃	CDCl ₃	CDCl ₃	CDCl ₃ /DMSO	DMSO				
H-2	3,11	2,94	3,01	3,03	3,00	3,38 (H-A)	3,29	3,11					
						2,42 (H-B)							
H-3	2,02	1,85	1,96	1,98	1,96	2,10 (H-X)	2,04	2,03					
H-4	2,90	2,76	2,85	2,86	2,80	3,00 (H-C)	2,91	2,83					
						2,36 (H-D)							
H-5	7,58	7,44	7,55	7,55	7,66	7,54	7,54	7,53					
H-6	7,10	6,95	7,08	7,08	-	7,08	7,05	6,9					
H-7	7,25	7,08	7,21	7,21	7,27	7,21	7,19	bis					
H-8	7,38	7,52	7,34	7,36	7,22	7,35	7,35	7,5					
H-9(NH)	9,63	10,45	9,64	9,65	9,66	9,62	9,75	-					
OH	6,26	8,7	6,39	6,45	6,44	6,44	-	-					
OCH ₃	-	-	3,92	-	3,95	3,94	-	-					
OCH ₂ -CH ₃	-	-	-	4,40	-	-	-	-					
OCH ₂ -CH ₃	-	-	-	1,41	-	-	-	-					
COOH	b) 13,3	-	-	-	-	-	-	-					
NCH ₃	-	-	-	-	-	-	-	3,38					
COCH ₃	-	-	-	-	-	1,17	-	-					

a) Die Protonen A,C und X sind cis-ständig (Vgl. Schema 1, S.IV I).

b) In CDCl₃ nicht erkennbar.

B) Kopplungskonstanten (in Hz)

Verbind.	Typ I						Typ IV ^{a)}		
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>5</u>	<u>4</u>		<u>12</u>	<u>13</u>	
J _{2,3}	a)	-16,2 (J _A) ^{b)}	a)	a)	3,0 (J _{AX})				
		8,8 (J _{A'}) ^{b)}			10,0 (J _{BX})				
		3,8 (J _B) ^{b)}			-16,0 (J _{AB})				
		-12,7 (J _X) ^{b)}							
J _{3,4}	6,1	6,1	6,1	6,1	4,4 (J _{CX})				
					10,0 (J _{DX})				
					-16,0 (J _{CD})				
J _{5,6}	8,3	7,9	7,9	-	8,1				
J _{5,7}	1,1	1,0	1,0	2,2	1,0				
J _{5,8}	a)	a)	a)	a)	a)				
J _{6,7}	7,2	6,9	7,1	-	7,1				
J _{6,8}	0,9	1,0	0,9	-	1,0				
J _{7,8}	8,2	8,0	7,9	8,8	8,1				
J _{OCH₂-CH₃}	-	-	7,1	-	-				

a) Kopplungskonstanten nicht ermittelt.

b) Simulierte Werte für AA'XX'-Teilspinsystem.

Tab.5: 270 MHz-¹H-NMR-Spektren der Verbindungen
vom Typ II und III

A) Chemische Verschiebungen (in ppm), Interner Standard TMS

Verbindung	Typ II				Typ III			
	6	7	8	9	10	11	10	11
Lsm.	COCl ₃	COCl ₃	COCl ₃	COCl ₃	COCl ₃	COCl ₃ /DMSO	COCl ₃	COCl ₃ /DMSO
H-2 (H-A) ^{a)}	3,10	3,13	3,45	2,60	3,08	3,41		
H-2 (H-B)	2,96	3,02	2,88	1,84	2,82	2,68		
H-3 (H-X)	1,98	2,00	2,04	1,44	1,92	2,02		
H-3 (H-Y)	1,98	2,01	2,16	1,08	1,92	2,06		
H-4 (H-C)	2,90	2,91	2,94	2,68	2,89	2,90		
H-4 (H-D)	2,86	2,90	2,94	2,49	2,86	2,90		
H-5	7,57	7,58	7,54	7,51	7,60	7,53		
H-6	7,11	7,12	7,12	7,12	7,13	7,11		
H-7	7,28	7,28	7,30	7,30	7,26	7,29		
H-8	7,39	7,41	7,32	7,42	7,16	7,33		
H-9 (NH) NCH ₃	9,00	8,95	-	8,63	8,83	-		
Ester OCH ₃ OCH ₂ CH ₃ (H-A)	3,90	-	-	-	-	-		
OCH ₂ CH ₃ (H-B)	-	4,36	4,35	-	-	-		
OCH ₂ CH ₃ (H-X)	-	4,34	4,35	-	-	-		
OCH ₂ CH ₃ (H-X)	-	1,34	1,30	-	-	-		
Ether OCH ₃ OCH ₂ CH ₃ (H-A)	3,57	-	-	3,64	-	-		
OCH ₂ CH ₃ (H-B)	-	3,88	3,82	-	3,88	3,77		
OCH ₂ CH ₃ (H-X)	-	3,88	3,78	-	3,88	3,77		
OCH ₂ CH ₃ (H-X)	-	1,36	1,35	-	1,33	1,32		

a) Die Protonen A,C und X sind cis-ständig; siehe S.IV I

B) Kopplungskonstanten (in Hz)

Verbind.	Typ II				Typ III			
	6	7	8	9	10	11	10	11
6-Spin-System	J _{AB} J _{AX} J _{AY} J _{BX} J _{BY} J _{CD} J _{CX} J _{CY} J _{DX} J _{DY} J _{XY}	-16,6 6,1 6,1 6,4 6,4 -15,8 6,1 6,1 6,1 6,1 -15,8	-16,6 5,6 5,8 7,1 5,6 -16,5 5,8 6,3 6,3 5,8 -13,7	-14,0 3,8 7,0 9,9 4,0 a) 7,1 7,1 7,1 7,1 -13,4	-16,4 4,0 8,5 8,8 3,9 -16,6 5,1 7,1 7,3 5,0 -12,4	-16,8 5,8 5,8 6,0 6,0 -17,5 6,2 6,2 6,2 6,2 a)	-13,7 3,7 6,4 10,4 4,1 a) 6,2 6,2 6,2 6,2 a)	11
Aromaten	J _{5,6} J _{5,7} J _{5,8} J _{5,9} J _{6,7} J _{6,8} J _{7,8}	7,8 0,8 0,8 6,8 0,9 8,2	8,0 1,0 1,0 7,0 1,0 8,2	8,0 1,1 0,9 4,9 3,1 8,6	8,0 0,7 0,7 7,4 0,7 8,1	7,9 0,9 0,8 7,0 1,0 7,9	8,0 0,8 0,8 6,5 1,6 8,2	
Ester- gruppe	J _{AB} J _{AX} J _{BX}	- - -	-10,8 7,1 7,1	a) 7,1 7,1	- - -	- - -	- - -	
Ether- gruppe	J _{AB} J _{AX} J _{BX}	- - -	a) 7,1 7,1	-9,4 7,3 7,3	- - -	a) 7,1 7,1	a) 7,2 7,2	

a) Nicht aus dem gemessenen Spektrum ermittelbar.

Tab.6: Numerische ^{13}C -NMR-Spektren^{a, b)}

Lsm.	Mult. ^{c)}	<u>1</u> DMSO-d6	<u>2</u> CDCl ₃	<u>6</u> CDCl ₃	<u>7</u> CDCl ₃	<u>8</u> CDCl ₃	<u>9</u> CDCl ₃	<u>10</u> CDCl ₃
C-1	s	115,8 (93)	118,3 (14)	121,8 (30)	121,2 (40)	121,0 (56)	121,9 (63)	121,5 (73)
C-2	t	25,9 (56)	26,1 (94)	23,7 (96)	23,3 (95)*	25,4 (82)	22,3 (67)	23,5 (86)
C-3	t	21,3 (60)	21,6 (100)	21,5 (76)	21,4 (40)	21,4 (56)	21,3 (67)	21,5 (91)
C-4	t	23,9 (59)	24,0 (90)	23,4 (81)	23,3 (95)*	25,0 (69)	23,2 (73)	23,3 (83)
C-5	d	118,6 (65)	119,3 (68)	120,1 (100)	119,9 (100)*	119,9 (100)	120,1 (81)	120,1 (63)
C-6	d	122,3 (66)	123,5 (61)	125,1 (71)	125,0 (38)	124,3 (93)	125,4 (87)	125,0 (100)
C-7	d	118,1 (77)	118,9 (46)	119,6 (66)	119,4 (36)	119,3 (96)	119,3 (98)	119,5 (99)
C-8	d	111,8 (70)	111,1 (52)	111,6 (70)	111,7 (71)*	110,1 (93)	111,8 (100)	111,5 (79)
C-10	s	131,7 (50)	131,2 (4)	128,7 (33)	128,6 (29)	132,4 (23)	128,1 (75)	128,7 (57)
C-11	s	115,3 (85)	118,1 (16)	120,4 (39)	119,9 (100)*	119,7 (58)	120,9 (90)	119,3 (85)
C-12	s	125,9 (82)	126,2 (8)	126,2 (29)	126,1 (31)	126,5 (51)	125,9 (73)	126,3 (62)
C-13	s	136,4 (69)	136,6 (8)	137,6 (27)	137,8 (32)	140,9 (40)	137,7 (79)	137,4 (78)
C-14	s	134,7 (96)	123,3 (14)	127,3 (19)	127,3 (26)	127,6 (31)	127,9 (44)	128,6 (55)
C-16	s	-	-	111,9 (24)	111,7 (71)*	111,5 (25)	115,7 (48)	115,2 (39)
CO Säure	s	166,5 (100)	-	-	-	-	-	-
CO Ester	s	-	166,7 (7)	163,0 (7)	163,0 (20)	162,5 (23)	-	-
CO Lacton	s	-	-	160,3 (14)	160,5 (18)	161,0 (27)	160,7 (44)	160,5 (35)
OCH ₃ -Ester	q	-	53,0 (46)	53,9 (56)	-	-	-	-
OCH ₃ -o-Est.	q	-	-	50,3 (69)	-	-	50,8 (80)	-
OCH ₂ -Ester	t	-	-	-	63,5 (43)	63,2 (66)	-	-
OCH ₂ -o-Est.	t	-	-	-	59,7 (44)	59,7 (79)	-	60,0 (99)
CCH ₃ -Ester	q	-	-	-	13,9 (41)	14,0 (58)	-	-
CCH ₃ -o-Est.	q	-	-	-	14,7 (46)	14,7 (58)	-	14,8 (81)
NCH ₃	q	-	-	-	-	33,9 (56)	-	-

a) Int. Standard: TMS.

 b) Chemische Verschiebungen in ppm (δ) und rel. Intensitäten (%) aus ^1H -breitbandentkoppeltem Spektrum.

 c) Multiplizitäten aus ^1H -off-resonanz-entkoppeltem Spektrum.

*) Die Signale von jeweils zwei C-Atomen sind nicht aufgelöst.

Tabelle 7:

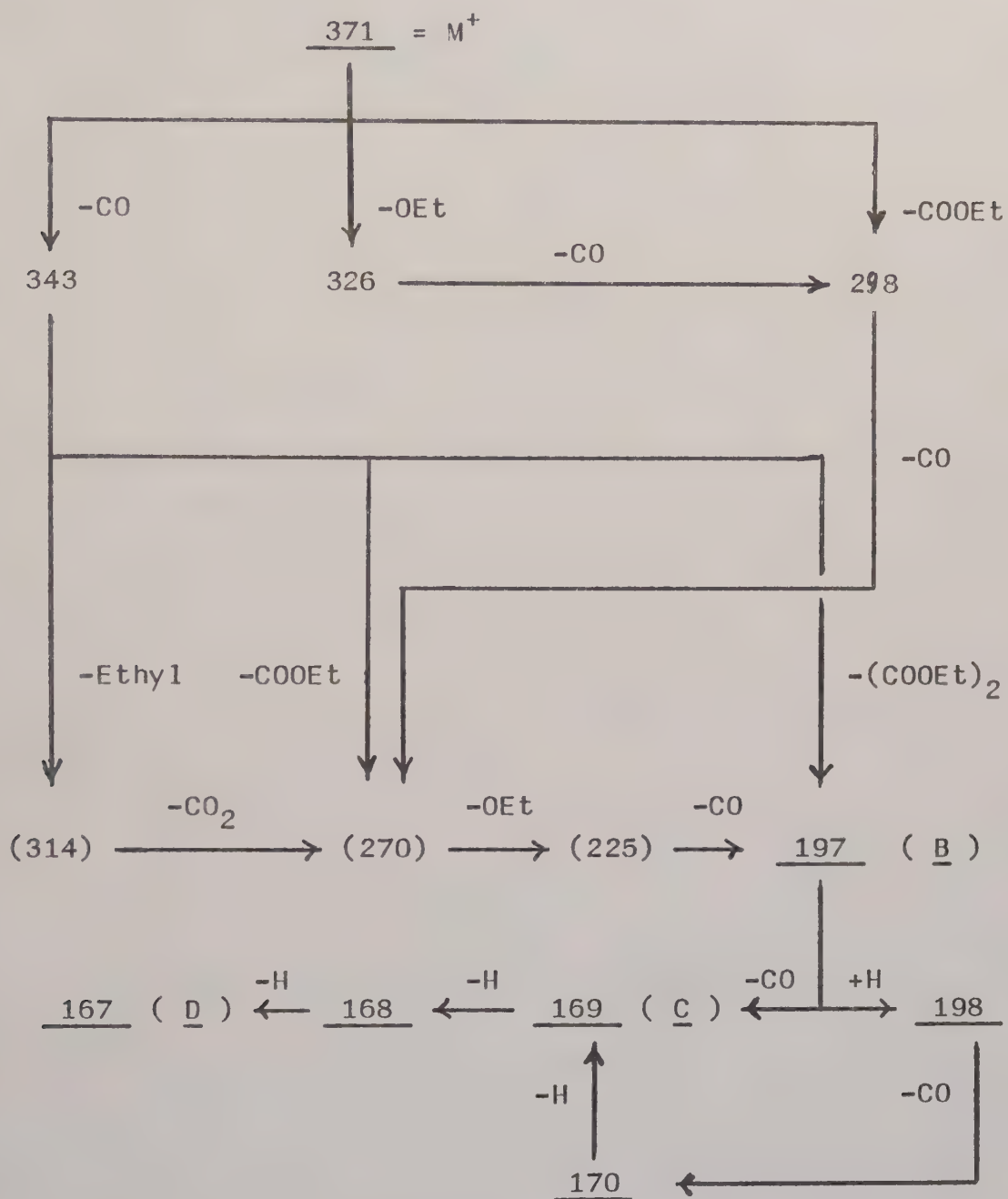
Die wichtigsten massenspektroskopischen Bruchstücke der Tetrahydrocarbazol - 1 - ylidene

		NH-Verbindungen						N-Me	3-Me	6-B
		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>7</u>	<u>10</u>	<u>12</u>	<u>11</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
M ⁺ ber.		243,0895	257,1052	271,1208	371,1369	596,2158	576,0855	625,2528	271,1208	335,01
M ⁺ gef.		243	257	271	371,1355	596,2151	576	625,2550	271	335,01
		(M ⁺ + 1)							(⁷⁹ Br	
Gerät ¹⁾ /eV		a/70	a/70	a/70	b/100	c/70	c/30	c/70	c/70	c/70
Quellen-/Tiegel-Temp. (°C)		160/140	150/70	150/15	200/130	150/185	150/180	150/150	150/85	150/130
MZ	Ion	Rel.Intensitäten(%)								
	M ⁺	65	50	28	5	8	7	6	86	98/100
385	<u>A</u> + CH ₂							5		
371	<u>A</u>				5	3				
343	<u>A</u> - CO				2					
326	<u>A</u> - OEt				3	3				
312	M/2 ⁺							3		
298	<u>A</u> - COOEt				2	3				
287	M/2 ⁺ - H						20			
277/275	<u>B</u> + Br - H									87/81
250/248	<u>C</u> + Br									41/41
249/247	<u>C</u> + Br - H									43/41
248/246	<u>C</u> + Br - 2H									26/20
226	M ⁺ - O-Alkyl		18	11						
212	<u>B</u> + CH ₃							19		
211	<u>B</u> + CH ₂							100	100	
198	<u>B</u> + H	12	13	12	18		33			
197	<u>B</u>	71	64	60	100	95	33		46	
196	<u>B</u> - H				4	11				
184	<u>C</u> + CH ₃							8	46	
183	<u>C</u> + CH ₂							24	74	
182	<u>C</u> + CH							23	46	
181	<u>D</u> + CH ₂							6		
180	<u>D</u> + CH							7	17	
171	<u>C</u> + 2H	14							12	
170	<u>C</u> + H	96	26	27	6	28	33			
169	<u>C</u>	76	59	58	44	90	47		21	
168	<u>C</u> - H	100	73	62	31	100	99	7	67	78
167	<u>D</u>	41	28	24	9	28	100	7	41	96
166	<u>D</u> - H	12								
143	<u>E</u>		43	31						
52	<u>F</u>		100	100						

A = T-dioxolanon-ethylester (S.IV) C₂₀H₂₁NO₆ (371)
B = Carbonylo-THC-1-yliden (S.10) C₁₃H₁₁NO (197)
C = Dihydrocarbazol C₁₂H₁₁N (169)
D = Carbazol C₁₂H₉N (167)
E = 2,3-Dimethyliden-indol C₁₀H₉N (143)
F = C₃O (52)

1) a = Varian CH-7
 b = Finnigan-MAT, Typ 212
 c = Varian SM-1B

Schema 5: Massenspektroskopischer Zerfall von 7



Fragmente mit mehr als 5% rel.Int. sind unterstrichen.

• • • • 2% • • • eingeklammert.

Zusammenfassung der spektroskopischen Befunde

Die auf den ersten Blick doch recht ungewöhnliche Struktur der Tetrahydrocarbazol-1-ylidene, insbesondere der Typen II und III mit "Orthoester"-Struktur (Anmerkung zur Nomenklatur s.S.3) wird durch die verwendeten spektroskopischen Methoden voll und ganz bestätigt.

Die UV-Spektren (S.18) beweisen durch ihr langwelliges Absorptionsmaximum das ausgedehnte π -Elektronen-System. Die Anzahl der Carbonylgruppen wird durch die IR (S.19) und ^{13}C -NMR-Spektren (S.22) erkannt. Auch das quartäre C-Atom der "Orthoester" wird durch die zuletzt genannte Methode identifiziert.

Eine N-Acylierung kann, genauso wie eine 1,11-Diacylierung, durch die 270-MHz-Protonen-NMR-Spektren (S.20,21) ausgeschlossen werden. Insbesondere erkennt man hier leicht die chiralen Strukturen des Typs II und III sowie die nicht chiralen Vertreter der Typen I und IV anhand der jeweils typischen 6-Spin-Systeme der aliphatischen Ringprotonen (AA'CC'XX' beim Typ I und IV sowie ABCDXY beim Typ II und III). Modellbetrachtungen erlauben uns, anhand des 6-Spin-Systems im Typ III zwischen einer meso- und einer chiralen Form zu unterscheiden.

Die Beeinflussung der Protonen in Position 2 durch die Carbonylgruppe des Dioxolanonringes (II und III) bzw.durch die Carbonylgruppe der T-hydroxy-essigsäurederivate (I und IV) führt zu dem Schluß, daß diese Carbonylgruppe auf seiten der Protonen an C-2 liegen muß, womit die Z-Konfiguration der ganzen Verbindungsklasse belegt wird.

Die Massenspektren (S.23) liefern uns den jeweiligen Molpeak, der allerdings im Falle der "Dimeren" (III und IV) nicht immer deutlich genug zu erkennen ist. Das Auftreten des Fragmentes B mit der Massenzahl 197, bzw. dessen Analoga in substituierten Tetrahydrocarbazol-1-ylidenen, beweist, in Kombination mit schlüssigen Zerfallsschemata, die diskutierte Konstitution.

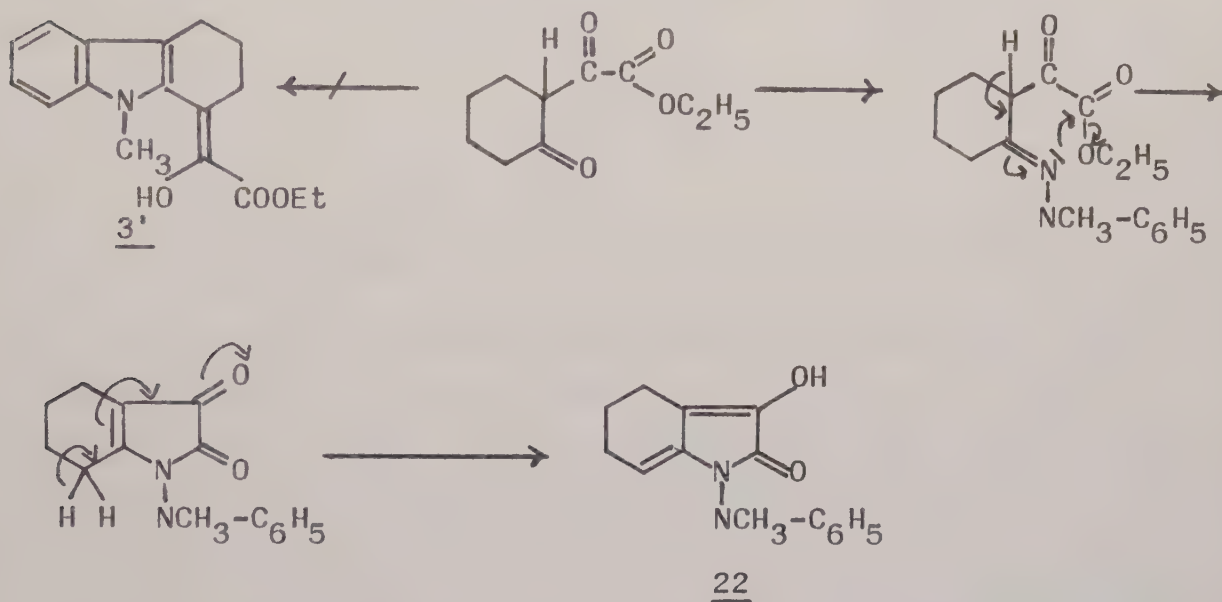
Die letzte Gewißheit schließlich liefert uns die Röntgenstrukturanalyse, die im Falle des T-dioxolanonesters 7 uns zusätzlich die Bildung einer α - und β -Modifikation im Kristall zu erkennen erlaubt.

HAUPTTEIL Teil II: Reaktionen

=====

Bildung eines enolisierten Tetrahydroisatins (22)

Bei dem Versuch, den N-Methyl-T-hydroxy-essigsäureester 3' aus Cyclohexanon-2-glyoxylsäureester und Phenylhydrazin durch Fischer'sche Indolsynthese zu gewinnen, entstand das enolisierte Tetrahydroisatinderivat 22 .

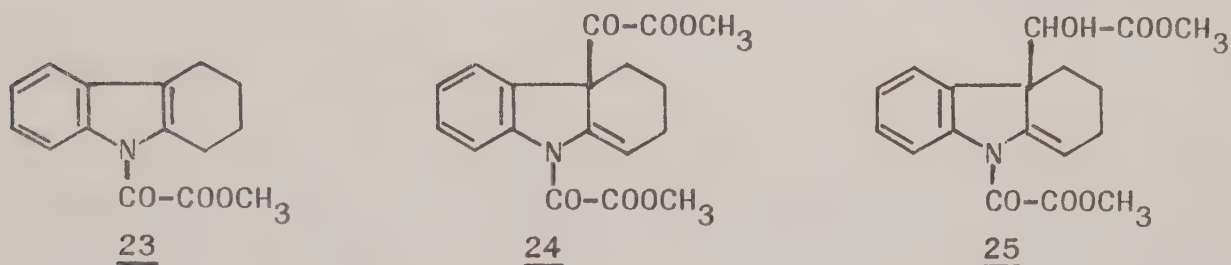


9- und 11- acylierte Tetrahydrocarbazole

Bei der Besprechung des Reaktionsmechanismus' der Umsetzung von THC mit Oxalylchlorid (S.6) wurde angenommen, daß der erste Angriff in der Position 11 erfolgt. Im weiteren Verlauf der Reaktion wird dann dieser 11-Acylrest wieder abgespalten. Da es nicht möglich war, Zwischenverbindungen mit noch vorhandenem 11-Acylrest zu isolieren, wurde nach einer Möglichkeit gesucht, eine solche Zwischenverbindung zu stabilisieren bzw. ein weniger aktives Reagenz als Oxalylchlorid einzusetzen. Als solches Reagenz bot sich Oxalsäure-monomethylester-chlorid (OMEC) an. Durch Umsatz von THC mit OMEC entstanden die Verbindungen 23 und 24 .



Reduktion von 24 mit NaCNBH_4 in Eisessig führte zu der in Position 11 hydrierten Verbindung 25. Typische Merkmale von 24 und 25 sind die Lage des quartären C-Atoms im ^{13}C -NMR-Spektrum bei ca. 60 ppm sowie die behinderte Rotation um die CN-Amid-Bindung, die man im ^1H -NMR-Spektrum an H-1 und H-8 gut erkennen kann (siehe Originalarbeit!).



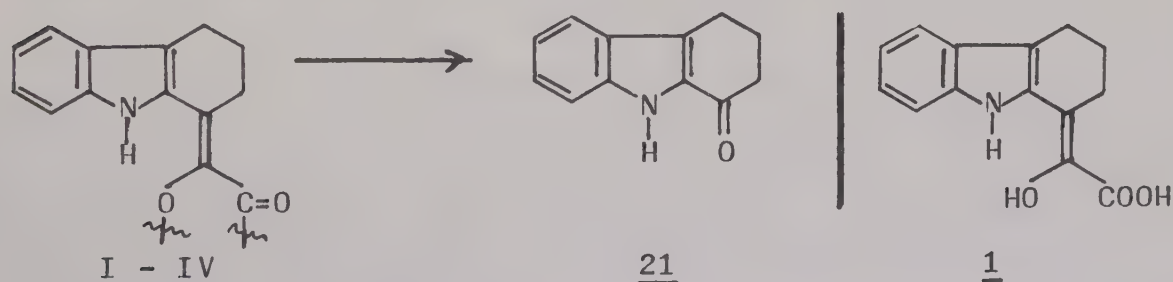
Umwandlung der THC-1-ylidene in 1-Oxo-THC

Eine der interessantesten Reaktionen der untersuchten THC-1-ylidene ist deren Umwandlung in 1-Oxo-THC (21)¹⁾. Diese Reaktion, die in ihrem Mechanismus noch keinesfalls vollständig erforscht ist, läuft am besten in alkalisch methanolischer Lösung ab.

Dazu wird das Tetrahydrocarbazol-1-yliden in Methanol gelöst und mit wässriger Natronlauge versetzt. Unter Sauerstoffaufnahme und Abspaltung von Oxalsäure erfolgt dann die Reaktion zu 21.

Auch in saurem Milieu und selbst im Neutralen kann diese Umwandlung beobachtet werden.

Substituierte Tetrahydrocarbazol-1-ylidene führen zu den entsprechend substituierten 1-Oxo-tetrahydrocarbazolen.



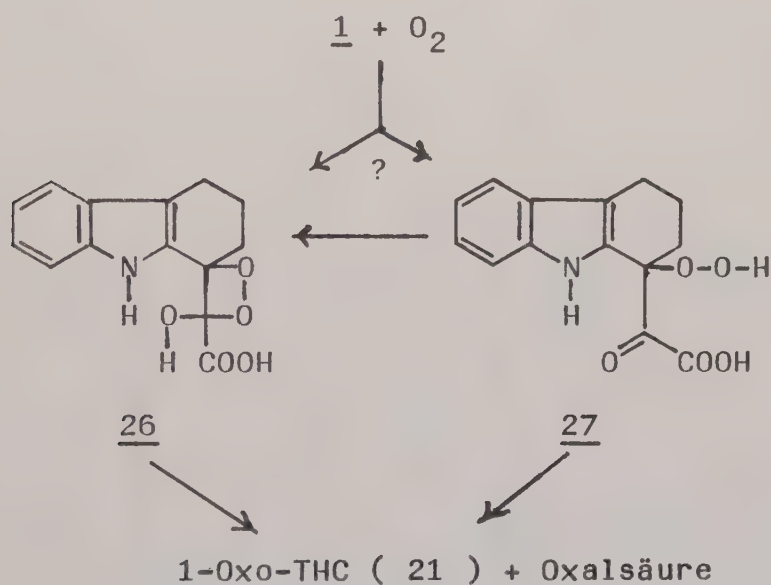
Zur zentralen Frage des Reaktionsablaufes wurde die nach der Herkunft des neu in das Molekül eingeführten Sauer-

stoffatoms. Die frühere Vermutung³⁾, daß es aus dem Lösungsmittel stammt, konnte widerlegt werden. Quantitative Messungen der O₂-Aufnahme, die auch unter Lichtausschluß erfolgt, bewies die Oxidation durch Luftsauerstoff.

Bei Zugabe von EDTA (Titriplex III) wird die Reaktionsgeschwindigkeit stark herabgesetzt.

Diese Befunde lassen einen über Radikale verlaufenden Mechanismus unter Aufnahme von Luftsauerstoff erwarten (Autoxidation).

Als Zwischenverbindungen werden aufgrund noch nicht abgeschlossener Untersuchungen die Strukturen 26 und 27 diskutiert.

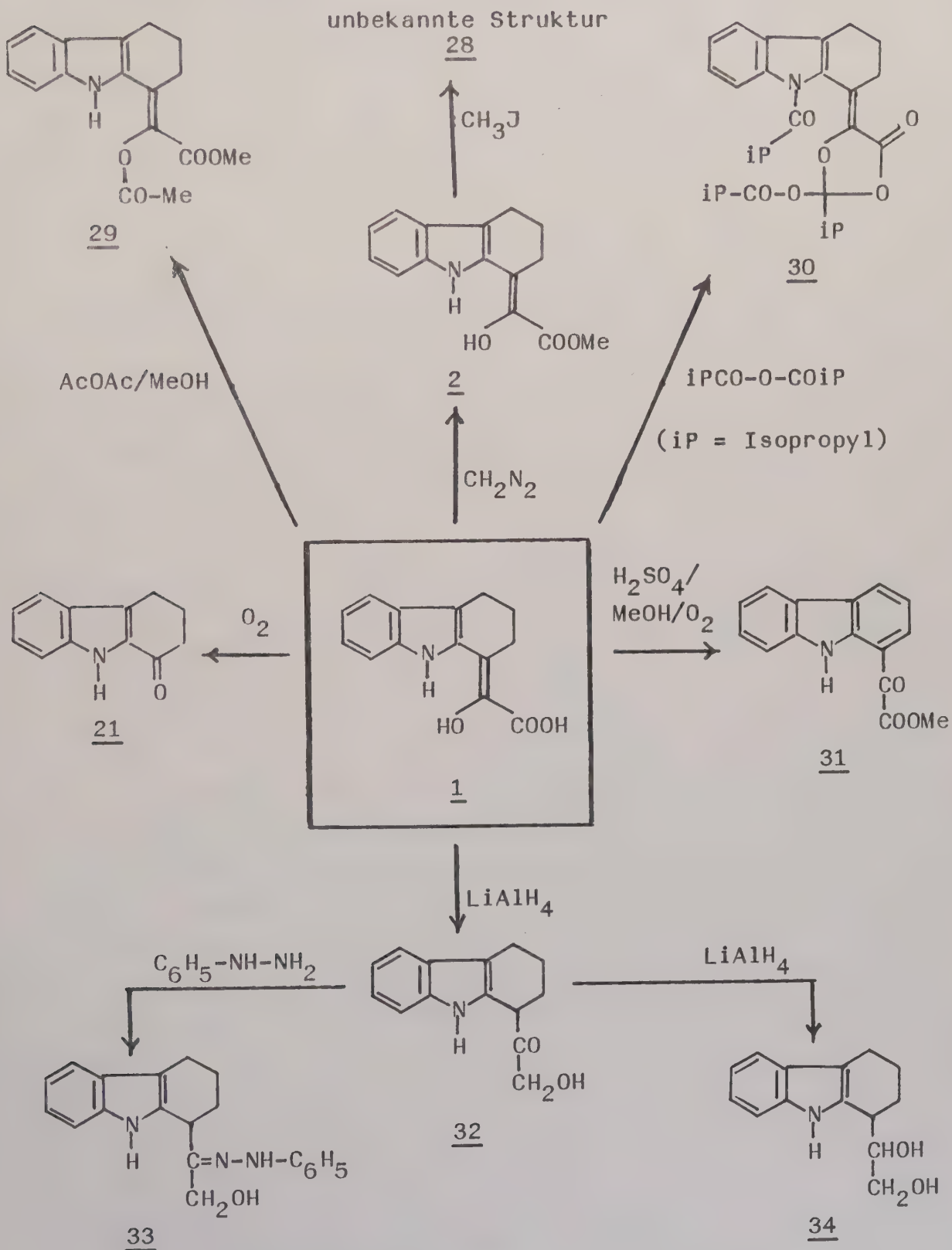


Weitere Reaktionen der Tetrahydrocarbazol - 1 - ylidene

Die wichtigsten Reaktionen der Tetrahydrocarbazol-1-ylidene sind im Schema 6, ausgehend von der Bezugs substanz 1, zusammengefaßt. Die Reduktionsreaktionen führen zu Tetrahydrocarbazolen und die Acylierungen wieder zu Tetrahydrocarbazol-1-ylidenen. Die Strukturen sind auch hier bis auf Verbindung 28 gesichert.

Schema 6:

Zusammenfassung der Reaktionen von 1 (T-hydroxy-essigsäure)

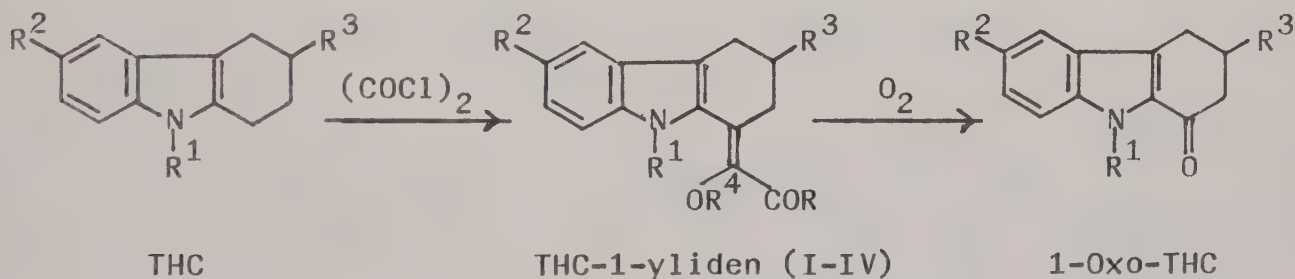


Umsatz von 1-Oxo-THC mit Oxalester und Folgereaktionen =====

Durch die Carbonylgruppe in Position 1 von 1-Oxo-THC (21) wird die Position 2, im THC-Molekül aktiviert und einer weiteren Oxalylierung zugänglich. Dabei kommt man in die Reihe der THC-2-glyoxylsäurederivate bzw. nach deren Reduktion zu den als Zwischenprodukten für Synthesen auf dem Naturstoffgebiet wichtigen THC-2-essigsäurederivaten.

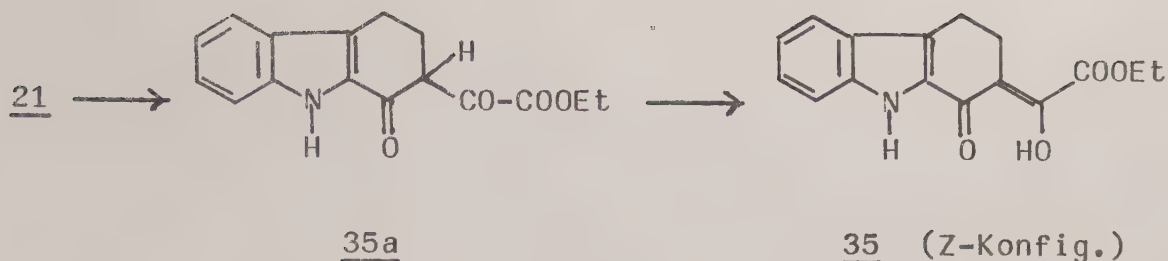
1-Oxo-D^{*}2hydroxyessigsäure-ethylester (35)

Die für die Oxalylierung der Position 2 benötigten 1-Oxo-tetrahydrocarbazole kann man jetzt auch nach unserer Methode aus dem entsprechenden Tetrahydrocarbazol über die Tetrahydrocarbazol-1-ylidene und deren Oxidation mit Luft-sauerstoff gewinnen.



Unterwirft man 1-Oxo-THC einer Oxalesterkondensation, wird nicht der wahrscheinlich nur intermediär auftretende 1-Oxo-tetrahydrocarbazol-2-yl-glyoxylsäureester 35a isoliert, sondern dessen tautomere Enolform 1-Oxo-D-hydroxy-essigsäureester (35), dessen Darstellung schon von Wenkert und Dave⁹⁾ beschrieben wurde, ohne jedoch auf strukturelle Details, beispielsweise die E/Z Isomerie einzugehen.

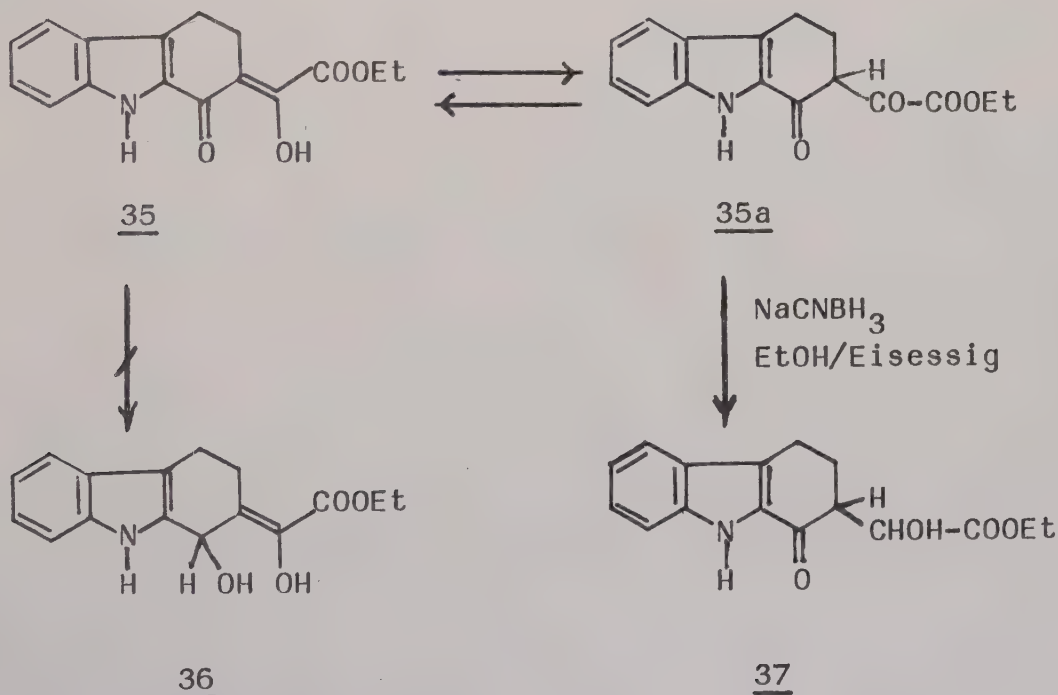
*) D = 2,3-dihydrocarbazol-2-yliden



Daß die Verbindung in der Enolform (35) vorliegt, erkennt man an der breiten, für enolisierte 1,3-Diketone typischen Absorptionsbande im IR-Spektrum (siehe Originalarbeit) bei 1600 cm^{-1} , die auch als Hinweis auf die Z-Konfiguration anzusehen ist, und der OH-Deformationsschwingungsbande bei 1325 .

Im NMR-Spektrum erscheint das enolische H durch die Chelatisierung (nur bei Z-Konfig. möglich) bei $14,81\text{ ppm}$. Die Protonen der Position 3 sind durch die Estercarbonylgruppe ebenfalls tieffeldverschoben.

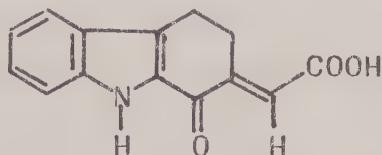
1-Oxo-tetrahydrocarbazol-2-yl-hydroxyessigsäure-
ethylester (Carbinol 37)



Bei der Reduktion von 35 entstand nicht die zunächst erwartete 1-Hydroxy-Verbindung 36, sondern das Carbinol 37.

1-Oxo-D^{*)}-essigsäure (38)

Durch Kochen mit 33 proz. Schwefelsäure wird das Carbinol 37 verseift und gleichzeitig zu 1-Oxo-D-essigsäure (38) dehydratisiert.



38 (E-Konfig.)

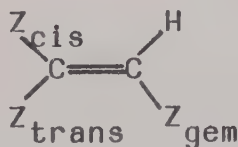
Untersuchung der E/Z-Isomerie

Eine NMR-spektroskopische Methode¹⁰⁾ zur Unterscheidung von E- und Z- isomeren Olefinen benutzt die Formel

$$\delta_H(\text{ppm}) = 5,28 + Z_{\text{cis}} + Z_{\text{trans}} + Z_{\text{gem}}$$

zur Berechnung der Chemischen Verschiebung eines olefinischen Protons mittels tabellarisch angegebener Inkremente Z_i , wobei der Wert 5,28 ppm die Chemische Verschiebung von Ethylen bedeutet und die Z_i die Beeinflussung durch einen Substituenten in cis, trans oder geminaler Lage zu dem betrachteten olefinischen Proton darstellen.

Die Berechnung für das olefinische Proton ergibt 6,58 ppm für die Z-Konfiguration und 6,73 ppm für die E-Konfiguration. Gemessen wurden 6,80 ppm.

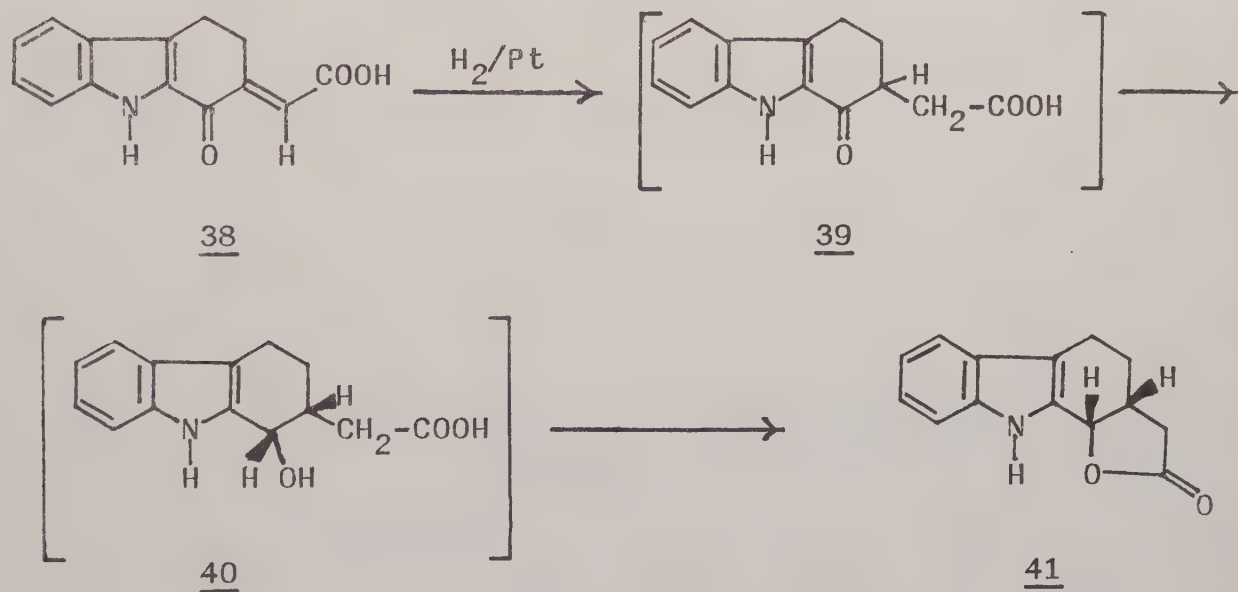


Lage der bei der Inkrementenrechnung benutzten Substituenten.

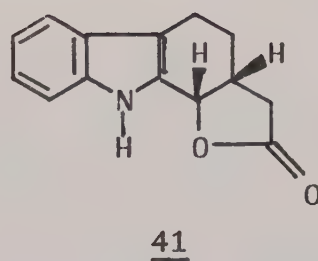
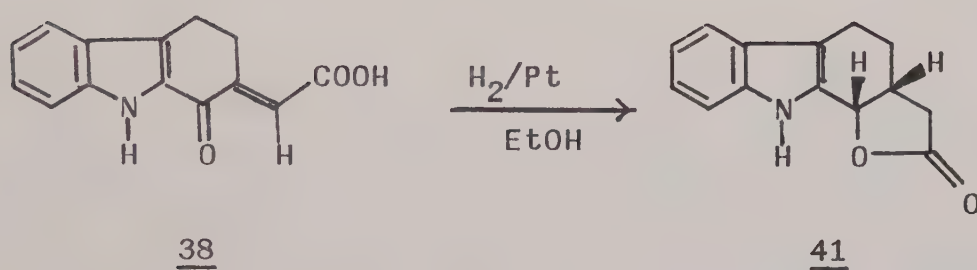
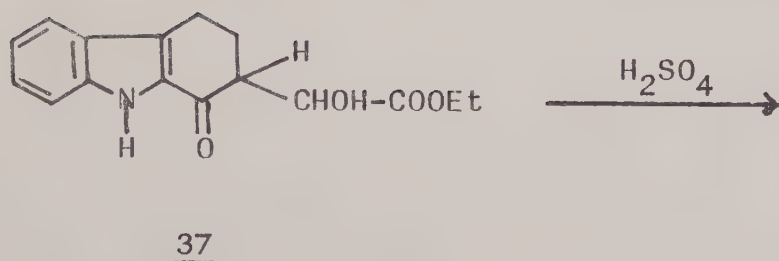
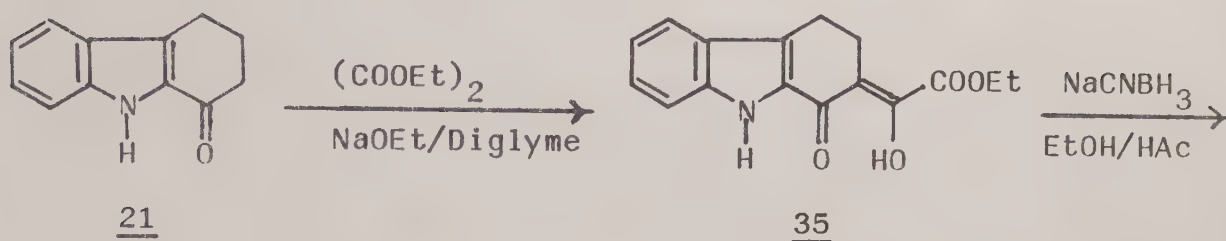
*) D = 2,3-dihydrocarbazol-2-yliden

Tetrahydrocarbazol-2-yl-essigsäure-1-lacton (41)

Bei der katalytischen Hydrierung von 38 über Pt in Ethanol wird nicht nur die exocyclische Doppelbindung hydriert, sondern auch die sonst so reaktionsträge Keto-
gruppe in Position 1. Unter den Reaktionsbedingungen kommt es dann zur Lactonisierung der nicht isolierten γ -Hydroxy-
carbonsäure 40 zu 41 .



Schema 7: Umsatz von 1-Oxo-THC mit Oxalester
und Folgereaktionen



ZUSAMMENFASSUNG

=====

Das zentrale Thema dieser Arbeit bestand in der Darstellung und Strukturaufklärung der im Schema 1 (S.IV) vorgestellten 1,2,3,4-Tetrahydrocarbazol-1-ylidene vom Typ I bis IV. Die Strukturaufklärungen wurden größtenteils mit spektroskopischen Methoden durchgeführt, denen deshalb ein entsprechend großer Raum eingeräumt wurde. Unterstützt wurde die Strukturaufklärung

1. durch die Darstellung neuer Modellverbindungen vom Typ 9,11-disubstituierter Tetrahydrocarbazole (S.26), mit denen eine Aussage über den Reaktionsmechanismus (S.6) und die Bildung der THC-1-ylidene gemacht werden konnte,
2. durch verschiedene Reaktionen, mit denen die THC-1-ylidene ineinander überführt werden können und
3. durch Reaktionen der THC-1-ylidene zu Tetrahydrocarbazolen mit einer C_2 -Kette in der Position 1 (S.29).

Schließlich konnte durch Röntgenstrukturanalyse⁸⁾ die mit spektroskopischen und chemischen Methoden ermittelte und diskutierte Struktur am Beispiel des Tetrahydrocarbazol-1-yliden-dioxolanonesters 7 bestätigt werden.

Alle THC-1-ylidene des Typs I bis IV wandeln sich in saurer oder alkalischer Lösung unter Aufnahme von elementarem Sauerstoff in 1-Oxo-tetrahydrocarbazole um. In dem entsprechenden Kapitel (S.27) wird diese, selbst im Dunkeln ablaufende Oxidation, untersucht, bei der allerdings noch etliche Fragen in Bezug auf den Reaktionsmechanismus offen bleiben.

Da auch die Position 2, ausgehend von 1-Oxo-THC, ebenfalls die Einführung einer C_2 -Kette unter Bildung von THC-2-essigsäure-Derivaten mittels Oxalylierung zuläßt, erweisen sich Oxalsäurederivate als ideale C_2 -Bausteine, mit denen nun insgesamt vier Stellen, nämlich die Positionen 1, 2, 9 und 11 des Tetrahydrocarbazol-Systems Acylierungsreaktionen zugänglich sind.

95 96 97 98 99 100 101

- 36 -

LEBENS LAUF

1.) Persönliche Daten

B r u n k , Hans-Joachim
Diplom-Chemiker
geb. am 19.6.46 in Neustadt/W.
dt. Staatsangehörigkeit, verh.

2.) Schule und Ausbildung

1953-61	Volksschule Tiefenstein in Idar-Oberstein III
1961-66	Staatl. Aufbaugymnasium in Ottweiler/Saar
1967-68	Bundeswehr
1968-70	Chemiestudium in Frankfurt
Okt.1970	Vordiplom / Note: gut
1970-74	Fortführung des Chemiestudiums
Jan.1975	Diplom / Note: gut Thema der Diplomarbeit: Über den Umsatz von Tetrahydrocarbazol mit Oxalylchlorid
1983	Schreiben der Dissertation und Prüfungsvor- bereitung.
Mai 1984	Promotionsprüfung / Note: sehr gut

3.) Berufliche Tätigkeiten

1975-77	Wissenschaftlicher Mitarbeiter bei Prof.Dr.H.Fritz, Inst. f. Org. Chemie, J.-W.Goethe Universität, Frankfurt/M. Forschung auf dem Gebiet der Alkaloide, spez. des Tetrahydrocarbazolsystems
1977-82	Wissenschaftl. Assistent bei Prof.Dr.H.Fritz, Vertiefung und Erweiterung des Forschungs- gebietes. An verantwortlicher Stelle eingesetzt in der Vorbereitung und Durchführung org. chemischer Praktika, sowie Verwaltungsaufgaben innerhalb der Arbeitsgruppe.

